E 1446

R

44 1937

REFERATIVA

REVISTA DE CHIMIE

DEZVOLTAREA
INDUSTRIEI
DE
MATERIALE PLASTICE
ÎN
R. P. R.

Institut de Documentare Tehnică
BUCUREȘTI
ОБМЕН - CSERE
VYMENA - WYMIANA
TAUSCH - ...MCHA
(I)

7

IULIE 1959

REVISTA DE CHIMIE

ORGAN AL MINISTERULUI INDUSTRIEI PETROLULUI ŞI CHIMIEI
ŞI AL ASOCIAŢIEI ŞTIINŢIFICE A INGINERILOR ŞI TEHNICIENILOR DIN R.P.R.

SUMAR

***, Zece ani de activitate ASIT în slujba construirii socialismului 369
***, Dezvoltarea industriei de mase plastice în R.P.R. 373
V. Mitrofanovici, Aspecte noi în domeniul răşinilor fenol-aldehidice 376
N. Palade şi Gh. Vulpescu, Fabricarea acetatului de vinil 381
M. Vlădoianu şi C. Costescu, Utilizările acetatului de polivinil în emulsie, în industria de construcţii . . . 385
Gh. Robovici, Prelucrarea maselor plastice 388
O. F. Solomon, N. Sabo şi M. Beretlief, Poroplaste pe bază de polistiren 393
C. Robu, Masele plastice – materie primă pentru fabricarea lacurilor, vopselelor şi cernelurilor poligrafice . . . 396
O. F. Solomon, V. Aslan şi M. Dimonie, Compuşi macromoleculari pe bază de epoxizi. 399
C. Huch şi M. Gavăt, Polietilena, polipropilena, copolimeri 408
R. Istrăţoiu, Norme de analiză pentru masele plastice 412
***, Cercul ASIT de la Combinatul chimic „Karl Marx". 418
***, Zece ani de muncă ASIT la Uzinele de produse sodice nr. 2 419

СОДЕРЖАНИЕ

*** 10-летняя деятельность АСИТ в деле строительства социализма 369
*** Развитие промышленности пластмасс в РНР 373
В. Митрофанович, Новые аспекты производства фенолформалдегидных смол 376
Н. Паладе и Г. Вулпеску, Производство винилацетата 381
М. Владояну и К. Костеску, Применение поливинилацетата в эмульсии в строительной промышленности 385
Г. Робович, Переработка пластмасс 388
О. Ф. Соломон, Н. Сабо и М. Беретлиеф, Пенопласты на основе полистирола . . 393
К. Робу, Пластмассы – сырье для производства лаков, красок и типографских красок . . 396
О. Ф. Соломон, В. Аслан и М. Димонie, Высокомолекулярные соединения на основе эпоксидов 399
К. Гух и М. Гавэт, Полиэтилен, полипропилен, сополимеры 408
Р. Истрацою, Нормы для анализа пластмасс 412
*** Из деятельностй АСИТ 418

INHALTSVERZEICHNIS

* * *, Zehn Jahre ASIT-Tätigkeit im Dienste des sozialistischen Aufbaues. 369
* * *, Die Entwicklung der Industrie der Kunststoffe in der R.V.R. 373
V. Mitrofanovici, Neue Aspekte auf dem Gebiet der Phenolformaldehydharze 376
N. Palade und Gh. Vulpescu, Die Herstellung von Vinylacetat 381
M. Vlădoianu und C. Costescu, Die Anwendung des Emulsionsvinylacetates im Bauwesen 385
Gh. Robovici, Die Kunststoffverarbeitung 388
O. F. Solomon, N. Sabo und M. Beretlief, Schaumstoffe auf Polystyrolbasis 393
C. Robu, Die Kunststoffe als Rohstoff für die Herstellung von Lacken, Anstrichstoffen und Druckfarben . . . 396
O. F. Solomon, V. Aslan und M. Dimonie, Makromolekularverbindungen auf Epoxidbasis 399
C. Huch und M. Gavăt, Polyäthylen, Polypropylen, Kopolymere 408
R. Istrăţoiu, Bestimmungsnormen für Kunststoffe. 412
*** Aus der ASIT-Tätigkeit. 418

SOMMAIRE

*** Dix années d'activité ASIT au service de la construction du socialisme 369
***, Le développement de l'industrie des matières plastiques dans la R.P.R. 373
V. Mitrofanovici, Aspects nouveaux dans le domaine des résines phenol-formaldehydiques 376
N. Palade et Gh. Vulpescu, La production de l'acétate de vinyle 381
M. Vlădoianu et C. Costescu, L'utilisation de l'acétate de vinyle en émulsion dans l'industrie des constructions 385
Gh. Robovici, La fabrication des matières plastiques 388
O. F. Solomon, N. Sabo et M. Beretlief, Mousses à base de polystirène 393
C. Robu, Les matières plastiques – matières premières pour l'obtention des lacques, colorants et encres d'imprimerie. 396
O. F. Solomon, V. Aslan et M. Dimonie, Produits macromoléculaires à base d'époxides 399
C. Huch et M. Gavăt, Polyethylène, polypropylène, copolimères 408
R. Istrăţoiu, Normes d'analyse pour les matières plastiques 412
*** De l'activité de l'ASIT 418

CONTENTS

* * * Ten years of ASIT-activity in the service of socialist construction. 369
* * *, Development of the plastics industry in the R.P.R. 373
V. Mitrofanovici, New aspects in the field of phenol-formaldehydic resins 376
N. Palade and Gh. Vulpescu, The manufacture of vinyl acetate 381
M. Vlădoianu and C. Costescu, Utilisations of vinyl acetate in emulsion in the building industry. . . . 385
Gh. Robovici, The processing of plastics 388
O. F. Solomon, N. Sabo and M. Beretlief, Foames on polystirene basis. 393
C. Robu, The plastics – a raw material for the manufacture of varnishes, paints and printing inks 396
O. F. Solomon, V. Aslan and M. Dimonie, Macromolecular compounds on epoxyde basis 399
C. Huch and M. Gavăt, Poliethylene, polipropylene, copolymers 408
R. Istrăţoiu, Analytical standards for plastic materials 412
* * *, On the activity of the ASIT 418

REVISTA DE CHIMIE

ANUL X Nr. 7 IULIE 1959

ZECE ANI DE ACTIVITATE ASIT ÎN SLUJBA CONSTRUIRII SOCIALISMULUI

Sub conducerea clasei muncitoare, în frunte cu detașamentul său de avangardă — Partidul Muncitoresc Romîn — țara noastră a devenit în anii puterii populare un stat industrial-agrar în plină dezvoltare, înzestrat cu o tehnică a producției înaintată, al cărui nivel se ridică continuu în toate ramurile economiei naționale.

Oamenii muncii din țara noastră, în trecut asupriți și exploatați de către capitaliștii și moșierii autohtoni și de către monopoliștii de peste hotare, au devenit stăpînii țării și ai bogățiilor ei, stăpînii propriei lor vieți, și luptă cu dragoste și avînt pentru construirea noii orînduiri. Rezultatele acestei lupte sînt din ce în ce mai măreț, mai evidente.

Au fost create și dezvoltate numeroase ramuri ale industriei și în primul rînd a industriei constructoare de mașini, care determină în mod esențial ritmul și proporțiile progresului tehnic în ansamblul economiei naționale. Noile orașe apărute pe harta țării, hidrocentralele și termocentralele ridicate în ultimii ani, nenumăratele întreprinderi industriale din toate ramurile de producție reprezintă tot atîtea victorii în aplicarea de către partid a politicii leniniste de industrializare a țării. În prezent, producția industriei noastre constructoare de mașini este de 7,5 ori mai mare decît cea realizată în 1938, iar producția industriei chimice va depăși, la sfîrșitul anului, de zece ori nivelul din 1938. Producția globală industrială a țării a depășit de patru ori pe cea din 1938. Productivitatea muncii, factor fundamental pentru victoria noii orînduiri socialiste, a crescut în perioada 1950—1958 cu 86%.

Țărănimea muncitoare, îndrumată de partid, participă activ la opera de construire a vieții noi la sate, îndreptîndu-se tot mai hotărît spre formele socialiste de muncă, astfel încît sarcina trasată de Congresul al doilea al Partidului, de a se asigura rolul precumpănitor al sectorului socialist în agricultură, atît ca suprafață cît și ca producție agricolă-marfă, se realizează cu succes. Alianța dintre clasa muncitoare și țărănimea muncitoare — temelia regimului democrat popular — se întărește și mai mult prin aplicarea recentului Decret al Prezidiului Marii Adunări Naționale cu privire la lichidarea rămășițelor oricăror forme de exploatare a omului de către om în agricultură.

Munca intelectuală se bucură în țara noastră de un sprijin puternic și de o prețuire înaltă din partea partidului și a întregului popor și aduce o contribuție rodnică la înflorirea culturii și artei. Intelectualitatea noastră își leagă tot mai strîns activitatea creatoare de cerințele construirii socialismului, sprijinind cu hotărîre politica Partidului Muncitoresc Romîn. Ea își dovedește prin fapte atașamentul și dragostea nețărmurită față de regimul democrat-popular.

În anii puterii populare au fost deschise larg căile spre cultură tuturor oamenilor muncii. Hotărîrea partidului și guvernului privind îmbunătățirea învățămîntului seral și fără frecvență în școli și facultăți creează noi posibilități ca oamenii muncii și fiii acestora să-și poată îmbogăți mereu nivelul lor de cunoștințe, pentru ca din rîndurile clasei muncitoare să se ridice zi de zi noi intelectuali, noi cadre de tehnicieni devotați intereselor poporului și cauzei socialismului.

Regimul democrat popular a descătușat pe deplin energia și inițiativa oamenilor muncii eliberați de exploatare. Numai în condițiile puterii populare, talentul și capacitatea de muncă și de creație a oamenilor de știință și cultură, a inginerilor și tehnicienilor, au căpătat posibilitatea unei dezvoltări libere în folosul poporului muncitor.

Condițiile create de regimul de democrație populară au permis ca ideile îndrăznețe ale multor ingineri și tehnicieni de seamă, al căror talent ar fi rămas în trecut nefolosit, să poată fi traduse în viață, făcînd cunoscute succesele activității noastre științifice și tehnico-inginerești pînă departe, dincolo de hotarele țării. Asemenea succese de valoare mondială sînt lucrări ale acad. George Macovei, acad. Alexandru Codarcea, Dumitru Ștefănescu, în domeniul geologiei, mineralogiei și petrolului, ale acad. Traian Săvulescu și acad. Gh. Ionescu-Sisești. De asemenea, acad. dr. ing. Costin Nenițescu și colectivul său au realizat numeroase și remarcabile lucrări în industria chimică de

ASIT ASIT ASIT ASIT ASIT ASIT ASIT ASIT ASIT

sinteză organică, acad. Horia Hulubei în problemele fizicii nucleare, acad. Elie Carafoli în domeniul aerodinamicii.

În ultimii ani, inginerii și tehnicienii din țara noastră au realizat numeroase lucrări științifice și tehnice deosebit de valoroase. Printre acestea pot fi amintite: obținerea clorurii de vinil monomer și polimer — de către colectivul ing. Mihai Raul și dr. chimist Valeriu Vîntu; proiectarea și realizarea mașinilor agregat de Uzinele Steagul Roșu — de către un colectiv format din ing. Paul Deak și alții; realizarea mașinii de echilibrat dinamic — de către ing. Dan Teodorescu; prețioase lucrări în domeniul creării unor soiuri noi în pomicultură și flori-cultură — ale biologului Palocsay Rudolf. Un succes deosebit de interesant este, de asemenea, obținerea de către inginerii și tehnicieienii noștri a cocsului metalurgic, din cărbuni socotiți pînă acum necocsificabili.

Asemenea succese obținute în știința și tehnica noastră sînt datorite politicii regimului nostru democrat popular, prin aplicarea căreia s-au produs schimbări fundamentale în sînul intelectualității tehnice. Inginerii și tehnicienii nu mai lucrează astăzi pentru a crea profituri unor grupuri de exploatatori. Munca lor servește întregului popor. Ei sînt devotați regimului democrat popular, pentru că acesta este singurul care le oferă posibilități nelimitate de dezvoltare, de realizare practică a capacității și experienței lor.

O influență favorabilă în această transformare a intelectualității tehnice a avut și tradiția moștenită de la inginerii și tehnicienii din trecut care s-au distins în lupta pentru dezvoltarea tehnicii românești în condițiile grele create de aservirea ei capitaliștilor străini.

Un rol important în mobilizarea inginerilor și tehnicienilor pentru realizarea grandioaselor sarcini trasate de partid îl are Asociația Științifică a Inginerilor și Tehnicienilor — ASIT, de la a cărei înființare se împlinesc zece ani.

În cursul acestui deceniu de activitate, ASIT — creație a inginerilor și tehnicienilor devotați cauzei construirii socialismului și însuflețiți de nemuritoarea ideologie marxist-leninistă — s-a dovedit a fi, sub îndrumarea și cu sprijinul partidului, un mobilizator eficace al eforturilor constructive depuse de cadrele noastre de ingineri și tehnicieni în slujba economiei socialiste și un exponent de seamă al intelectualității tehnice din țara noastră. Aniversarea din acest an este un prilej deosebit de trecere în revistă a felului în care inginerii și tehnicienii, grupați în jurul ASIT, și-au adus contribuția la înfăptuirea sarcinilor trasate de partid în domeniul economiei.

Asociațiile tehnico-inginerești au în țara noastră o veche tradiție. Asemenea asociații, care înmănunchiau eforturile inginerilor și tehnicienilor români pentru dezvoltarea industriei și agriculturii, au fost: Societatea Politehnică — de la a cărei înființare au trecut aproape 80 de ani —, Asociația Subinginerilor din Romînia — cea mai veche asociație de tehnicieni din țară, Asociația Generală a Inginerilor din Romînia — creată după primul război mondial —, Societatea Progresul Silvic etc.

Naționalizarea industriei și trecerea la planificarea economiei, avînd drept consecință creșterea rolului social al inginerilor și tehnicienilor, au făcut necesară organizarea acestora pe baze noi.

*

Asociația Științifică a Inginerilor și Tehnicienilor a unificat toate asociațiile profesionale de specialitate tehnico-inginerești din țară. În anul 1954 a fuzionat cu ASIT și Societatea Științelor Agricole „V. I. Miciurin", ASIT cuprinzînd astfel, pentru prima oară în istoria organizațiilor noastre tehnico-inginerești, toate cadrele tehnice din țara noastră.

Scopul Asociației Științifice a Inginerilor și Tehnicienilor este promovarea pe toate căile a progresului tehnicii în țara noastră. Ea este asociația de specialitate a cadrelor tehnice și cuprinde organizatoric marea majoritate a inginerilor și tehnicienilor din fabrici și uzine, institute academice și de cercetări, învățămînt etc. Prin caracterul și componența ei, ASIT activează pe linia asigurării legăturilor dintre teorie și știință, pe de o parte, și practica producției bunurilor materiale, tehnica, pe de altă parte. Sarcina de bază a Asociației este promovarea noului în tehnică, găsirea de noi și valoroase soluții tehnico-economice problemelor pe care le pune practica producției. Obiectivul primordial al Asociației este, în consecință, crearea unui puternic curent de opinie, a unei adevărate mișcări de masă în favoarea progresului tehnic, a aplicării celor mai moderne metode de producție.

Pe această linie preocupările esențiale ale Asociației sînt: ridicarea productivității muncii, îmbunătățirea calității produselor, scăderea prețului de cost — sarcini de onoare puse în fața oamenilor muncii din țara noastră de Congresul al II-lea al Partidului.

În vederea realizării acestor obiective, Asociația și-a orientat activitatea spre introducerea tehnicii noi, organizarea științifică a producției, îmbunătățirea pregătirii cadrelor tehnice, urmărind să obțină rezultate practice eficiente, nemijlocit aplicabile în producție.

Pentru introducerea tehnicii noi în întreprinderile noastre, ASIT a folosit mai ales calea dezbaterii problemelor producției în consfătuiri organizate de cercurile ASIT din întreprinderi, de comitetele filialelor, cît și de Consiliul Central ASIT. Aceste consfătuiri reprezintă un aport de seamă la dezvoltarea activității tehnico-științifice în țara noastră, la formarea de legături trainice între oamenii de știință și producție și au avut o influență pozitivă asupra modului de a gîndi al cadrelor tehnice.

Deosebit de importantă este contribuția adusă de consfătuiri la cunoașterea metodelor înaintate ale tehnicii sovietice, factor determinant al succeselor obținute de inginerii și tehnicienii noștri.

Un rol de prim ordin în activitatea Asociației l-au avut sesiunile tehnico-științifice, la care au fost atrași cei mai buni specialiști, lărgindu-se astfel cercul celor care contribuie la rezolvarea problemelor producției cu mijloacele tehnicii noi.

Consfătuirile, și mai ales sesiunile tehnico-științifice, au dus la un rodnic schimb de opinii, una dintre cele mai importante metode de muncă în cadrul Asociației.

Asociația, prin Secția de specialitate Energetică și Electrotehnică a Consiliului Central, s-a preocupat de îmbunătățirea factorului de putere la întreprinderi, de normarea și reducerea consumurilor de energie electrică și de energie în general și astfel s-a reușit să se creeze o preocupare permanentă în rîndurile energeticienilor pentru studierea continuă a acestor probleme, obținîndu-se rezultate dintre cele mai bune. În numeroase filiale și cercuri s-au organizat studii privind gospodărirea energetică și în special a energiei electrice, stabilindu-se norme și măsuri pentru reducerea consumurilor de energie electrică.

În ceea ce privește justa utilizare a materiilor prime, au fost atacate în primul rînd problemele dezvoltării ramurilor industriei care au o puternică bază de materii prime, cum este industria chimică.

Asociația a obținut rezultate deosebite și în acțiunea sa pentru exploatarea optimă a utilajului existent în uzinele și fabricile noastre, pentru folosirea cît mai completă a capacității de producție a mașinilor și agregatelor. Ea luptă în continuare cu succes pentru modernizarea agregatelor și utilajelor și pentru adaptarea unor dispozitive care să îmbunătățească exploatarea.

Unul dintre cele mai importante mijloace de introducere a tehnicii noi fiind mecanizarea — factor esențial în

continua ridicare a productivității muncii — ASIT a pus un accent deosebit pe intensificarea mecanizării, atît a principalelor procese de producție, cît și a celor auxiliare, în special în ramurile caracterizate printr-un mare volum de muncă, preocupîndu-se în același timp și de extinderea micii mecanizări, care creează avantaje economice însemnate și asigură condițiile necesare unei producții ritmice. ASIT și-a adus contribuția și în problema introducerii treptate a automatizării, care este chemată să îndeplinească un rol din ce în ce mai important în planurile de perspectivă ale dezvoltării industriei noastre.

O sarcină dintre cele mai importante care revine Asociației este stimularea și sprijinirea muncii de inovație, cum și generalizarea inovațiilor, mijloc sigur de introducere a noului în tehnică. Prin colaborarea cercurilor ASIT cu cabinetele tehnice din întreprinderi și cu sindicatele, activitatea de inovații a fost îmbunătățită.

Punînd în practică indicațiile tovarășului Gh. Gheorghiu-Dej de la Plenara din noiembrie 1958 a C.C. al P.M.R., Asociația noastră va pune și mai mult accentul pe sprijinirea inovatorilor, cei mai apropiați colaboratori ai corpului tehnic.

În munca sa pentru promovarea progresului tehnic, ASIT colaborează cu institutele de cercetări de toate categoriile, preluînd unele dintre rezultatele cercetărilor acestora și preocupîndu-se de introducerea lor în practică. Efectele acestei colaborări au fost dintre cele mai rodnice. Ele s-au resimțit, de exemplu, favorabil în probleme importante pentru economia națională, cum sînt: probleme ale electrificării rurale, protecția telecomunicațiilor, mărirea turațiilor la războaie, combaterea eroziunii solului și plantarea pe terenuri nisipoase etc.

Pe linia organizării științifice a producției industriale, Asociația s-a preocupat în primul rînd de obținerea unei înalte eficiențe economice a producției, avînd în această problemă sprijinul permanent al organizațiilor de partid și sindicale. Ea a luptat pentru organizarea optimă a tehnologiei în întreprinderi, pentru obținerea unor indici de producție, de productivitate, de calitate și de preț de cost dintre cei mai favorabili.

ASIT a înregistrat succese și pe linia perfecționării producției, prin asistența tehnică dată întreprinderilor pentru a învinge unele dificultăți specifice. Numeroase colective formate din cei mai competenți specialiști au vizitat în amănunt întreprinderi, analizînd situația organizării producției și recomandînd soluții a căror aplicare a dat bune rezultate. De asemenea, filialele și secțiile de specialitate au adus o contribuție valoroasă la introducerea procedeelor tehnologice corecte, la o mai bună folosire a agregatelor, la asigurarea unei aprovizionări tehnico-materiale ritmice. Ele au sprijinit cu eficacitate industria locală și gospodăria comunală.

Asociația și-a adus contribuția la dezvoltarea și consolidarea sectorului socialist în agricultură, preocupîndu-se de realizarea unei mecanizări complexe a proceselor de producție, de obținerea de îngrășăminte chimice, în vederea sporirii fertilității solului și a productivității la hectar.

O altă sarcină de bază a ASIT este buna pregătire a cadrelor tehnice ale patriei noastre, asigurarea înaltului nivel științific și tehnic al acestora, necesar operei de construire a socialismului, de introducere în practică a celor mai noi cuceriri ale științei și tehnicii sovietice mondiale.

În vederea realizării acestui scop, Asociația a dat o atenție mereu crescîndă documentării cît mai complete a inginerilor și tehnicienilor asupra celor mai noi cuceriri ale științei și tehnicii, din țară și din străinătate, sprijinindu-i astfel în găsirea celor mai economice soluții de proiectare în diversele ramuri ale economiei.

O preocupare de seamă a Asociației o constituie elaborarea publicațiilor ASIT, care reprezintă o formă largă de antrenare în activitatea științifică și de organizare a producției a unui mare număr de cadre tehnice. Ea a activat cu perseverență pentru mărirea continuă a numărului acestor publicații și pentru neîntrerupta lor îmbunătățire calitativă, acordînd o atenție deosebită justei lor orientări politico-ideologice și dezbaterii în paginile lor a celor mai actuale preocupări din practica industrială și a introducerii tehnicii noi în R.P.R. Astăzi, în cadrul ASIT se elaborează, în colaborare cu ministerele de resort, 18 reviste tehnice și o gazetă săptămînală.

O operă de mare amploare a Asociației este Lexiconul Tehnic Romîn, lucrare distinsă cu Premiul de Stat cl. I. O nouă elaborare a acestei opere este în curs. Pînă în prezent au apărut volumele I—V ale acestei enciclopedii tehnice.

Un alt mijloc eficient folosit pentru îmbunătățirea pregătirii cadrelor tehnice a fost organizarea de către ASIT a unor cursuri de specializare. Astfel, în anul 1957—1958 au fost organizate cursuri de mecanizare și automatizare complexă, avînd scopul de a forma primele cadre de ingineri specializați în probleme de automatică. Cursurile au fost completate cu lucrări de laborator și cu proiecte. Asemenea cursuri de automatizare au fost organizate și de unele filiale regionale (Ploești).

În aceeași perioadă de timp s-a organizat de către ASIT un curs pentru inginerii constructori de pe șantiere, privind organizarea lucrărilor și procedee noi în construcții și prefabricatele de beton armat și de beton precomprimat.

Au fost, de asemenea, organizate cursuri de tehnologia maselor plastice, pentru cadrele tehnice ce vor lucra în marile combinate chimice.

Pornind de la concepția că tehnica nouă nu reclamă numai ingineri buni, ci și muncitori, maiștri și tehnicieni bine calificați, conștienți de rolul lor în producție, ASIT va organiza, pentru pregătirea temeinică a acestora, cursuri cu caracter tehnico-economic. De asemenea, Asociația își propune să organizeze, în colaborare cu C.S.P., cursuri pentru muncitorii din industrie și agricultură.

Pentru întregirea orizontului tehnic al membrilor săi, ca și pentru popularizarea peste hotare a realizărilor noastre tehnice, ASIT participă la numeroase conferințe și lucrări ale unor organizații tehnice internaționale și organizează excursii tematice în țările prietene, promovînd în acest fel colaborarea internațională și schimbul de informații științifice și tehnice.

*

La împlinirea a zece ani de fructuoasă activitate, de studiere și difuzare a experienței membrilor săi în marea masă a cadrelor tehnice, Asociația Științifică a Inginerilor și Tehnicienilor înregistrează frumoase succese. Ea nu și-a limitat acțiunea la stabilirea în abstract a soluțiilor care să asigure un înalt nivel al producției, ci s-a preocupat intens și de efectiva lor introducere în practică. Asociația noastră a luat permanent atitudine împotriva conservatorismului și a rutinei, reușind în bună măsură să creeze în rîndurile inginerilor și tehnicienilor convingerea că ridicarea nivelului de trai al poporului este în directă legătură cu obținerea unor performanțe superioare în industria țării. Asociația contribuie cu cinste la îndeplinirea Directivelor Congresului al II-lea al Partidului Muncitoresc Romîn, cu privire la perfecționarea întregii producții industriale și agricole, pe baza tehnicii celei mai noi și organizării superioare a producției și luptă cu perseverență pentru traducerea în viață a sarcinilor Plenarei din noiembrie 1958 a C.C. al P.M.R., cu privire la descoperirea și valorificarea rezervelor existente în economia națională.

Expunerea tovarășului Gh. Gheorghiu-Dej, făcută cu prilejul Plenarei din noiembrie, conține un vast program de activitate tehnico-științifică pe baza căruia Asociația și-a alcătuit planul de activitate pe anul în curs.

Potrivit acestui plan de activitate, cercurile ASIT vor dezbate, în primul rînd, măsurile menite să perfecționeze tehnica și organizarea din întreprinderi, vor promova cu fermitate noul, vor duce o muncă hotărîtă pentru mobilizarea tuturor rezervelor interne.

Publicațiile Asociației vor da un sprijin sporit activității cercurilor ASIT, publicînd materiale care să servească direct cadrelor tehnice pentru înfăptuirea sarcinilor trasate de plenară, materiale care să dea răspuns preocupărilor în legătură cu ameliorarea indicilor tehnico-economici și în special a gradului de utilizare a agregatelor, a consumurilor specifice etc. Publicațiile vor populariza mai larg colectivele din întreprinderi fruntașe în lupta pentru îndeplinirea sarcinilor plenarei, îndeplinindu-și astfel rolul lor de mobilizator al cadrelor tehnice.

Comitetele filialelor și comitetele secțiilor de specialitate își propun organizarea de brigăzi complexe de oameni de știință și buni specialiști, legînd astfel știința de practică și sprijinind inginerii și tehnicienii din întreprinderi în perfecționarea producției.

Pentru întărirea conștiinței profesionale a inginerilor, tehnicienilor și muncitorilor, cum și pentru mai buna lor pregătire, cercurile ASIT vor înființa noi cursuri, seminarii, prelegeri, iar comitetele filialelor vor organiza pe scară mai mare schimburi de experiență și excursii tematice. Cursurile pentru ingineri vor fi axate în special pe problemele tehnologice și tehnico-economice de automatizare, tehnică nucleară etc., pe problemele dezvoltării tehnicii în general.

Plenara Comitetului Central a reamintit că o sarcină de bază în toate domeniile construcției economice este reducerea prețului de cost. Sprijinindu-se pe indicațiile plenarei, Asociația duce o luptă hotărîtă pentru realizarea de acumulări socialiste peste plan.

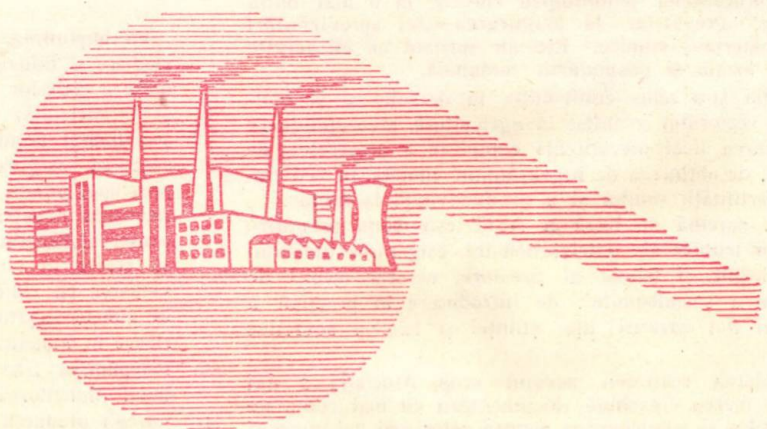
Alături de muncitori, inginerii, tehnicienii și maiștrii luptă cu abnegație pentru traducerea în fapt a sarcinilor trasate de partid și guvern. În multe filiale, inginerii și tehnicienii membri ASIT s-au angajat să realizeze în acest an economii de 10 000 pînă la 20 000 lei de fiecare membru ASIT. Numeroși ingineri s-au angajat să realizeze economii de 50 pînă la 200 000 lei.

Transformînd inițiativa membrilor ASIT pentru economii într-o largă acțiune de masă care să se încheie cu rezultate concrete, ASIT poate aduce o contribuție remarcabilă la îndeplinirea sarcinilor trasate de Plenara C.C. al P.M.R. din noiembrie 1958.

*

Succesele obținute în activitatea Asociației noastre sînt datorate în întregime îndrumării și sprijinului partidului, asimilării din ce în ce mai profunde a învățăturii sale de către masele largi de ingineri și tehnicieni, entuziasmului cu care ei participă la făurirea vieții noi în țara noastră. Partidul, în același timp cu înfăptuirea operei de construire a socialismului, desfășoară o uriașă muncă de transformare a conștiinței oamenilor, de educare a lor în spiritul marxism-leninismului. Înțelegînd just rolul de mare răspundere ce le revine, cele mai înaintate cadre tehnico-inginerești din țara noastră educate de partid, grupate în Asociația lor Științifică de specialitate, sprijină lupta clasei muncitoare condusă de partid, pentru făurirea măreților sarcini de construire a societății socialiste, pentru ridicarea neîntreruptă a nivelului de trai al poporului.

Folosind vastele posibilități pe care le asigură economia noastră socialistă în plin progres, fiecare inginer și tehnician trebuie să fie un constructor activ și conștient al noii societăți, al societății socialiste, să-și îndeplinească datoria la locul său de muncă, contribuind astfel, după puterile sale, la ridicarea nivelului tehnicii noastre, la asigurarea prestigiului ei internațional.



Producția de mase plastice și rășini sintetice va crește de la 2000 t în 1958, la 6 300 t în 1959. Din această cantitate se vor confecționa, pe lîngă bunuri de consum, cantități importante de materiale necesare în industrie, în construcții și în agricultură, la hidroameliorații. Prin folosirea materialelor din mase plastice se vor economisi circa 8000 t de metale feroase și neferoase, 850 t de piele și alte materiale.

(Din Expunerea făcută la Ședința plenară a C.C. al P.M.R. din 26—28 noiemb. 1958, de către tov. Gh. Gheorghiu-Dej).

Importanța deosebită acordată dezvoltării producției de materiale plastice și de rășini sintetice determină creșterea preocupării inginerilor și tehnicienilor din sectorul chimic, în vederea rezolvării în cele mai bune condiții a sarcinilor trasate prin Plenara C.C. al P.M.R. din 26—28 noiembrie 1958.

Revista de Chimie sprijină eforturile tuturor acelor care se preocupă de rezolvarea utilizării în cele mai bune condiții a materialelor plastice. In acest scop, se prezintă în două numere ale Revistei de Chimie, problemele legate de utilizarea materialelor plastice la noi în țară, atît pe baza documentațiilor generale, cît și ca urmare a Consfătuirii ASIT cu tema: „Utilizarea materialelor plastice în industrie și construcții", care a avut loc în zilele de 18—20 iunie a. c. la București.

DEZVOLTAREA INDUSTRIEI DE MASE PLASTICE ÎN R. P. R.

Apariția și dezvoltarea industriei maselor plastice este legată atît de nevoia de a înlocui o serie de produse naturale, cît și mai ales de cererile mereu crescînde de produse cu proprietăți noi. În perioada actuală de dezvoltare a științei și tehnicii, marcată prin folosirea pe scară largă a energiei nucleare, prin lansarea primilor sateliți și a primelor planete artificiale, precum și prin dezvoltarea automatizării, a telemecanizării și a electronicii, se ridică imperios problema fabricării și folosirii de noi materiale. Dezvoltarea producției de noi materiale și, în cadrul acesteia a producției de mase plastice, a devenit una dintre sarcinile de bază ale industriei chimice din țara noastră.

Începînd de acum o jumătate de secol, masele plastice au cunoscut o dezvoltare continuă pe plan mondial, datorită în primul rînd proprietăților valoroase pe care le posedă. Domeniul de aplicare al primelor mase plastice era însă limitat, din cauza rezistenței lor mecanice reduse și a fragilității. Cu toate că unele sinteze privind produșii macromoleculari au fost realizate încă din primele decenii ale secolului nostru, totuși producția lor industrială a fost relativ limitată.

Prima masă plastică — bachelita — a fost obținută industrial în perioada 1909—1912, folosind drept materii prime fenolul și aldehida formică. Această descoperire, care este considerată drept punctul de plecare al industriei de mase plastice, a fost urmată de numeroase alte realizări în acest domeniu. Astfel, în 1921—1922 se realizează rășinile de ureeformaldehidă, iar ceva mai tîrziu între anii 1925 și 1930 apare clorura de polivinil, polistirenul și polimetacrilatul de metil. În următorii zece ani, își fac apariția eterii de celuloză, acetatul de polivinil, cauciucul sintetic polibutadienic, poliamidele, polietilena și altele.

Sîntem în epoca de consolidare a industriei maselor plastice, de precizare a bazelor teoretice ale chimiei produșilor macromoleculari.

Dezvoltarea vertiginoasă a tehnicii în toate ramurile economiei, îndeosebi după anul 1945, a determinat un avînt deosebit al industriei maselor plastice. Dintre noile tipuri de mase plastice realizate în ultimii 15 ani menționăm siliconii, rășinile poliesterice, poliuretanii, masele plastice cu fluor, policarbonații și polipropilena. De asemenea, au fost puse la punct o serie de noi procedee de prelucrare, cum este obținerea de mase stratificate cu țesături de sticlă, sau a „spumelor solide", materiale poroase cu greutate specifică extrem de scăzută.

Printre ultimele realizări în domeniul fabricării și prelucrării maselor plastice se numără folosirea radiațiilor provenite din dezintegrările atomice. Prin tratarea maselor plastice cu radiații gama, se realizează produse cu rezistențe sporite a temperatură și la uzură. Mase plastice care rezistă în mod normal la o temperatură de maximum 70—80°C, după iradiere, pot fi folosite pînă la temperatura de 130°C.

În prezent industria maselor plastice ocupă un loc central în ansamblul economiei multor state. Masele plastice înlocuiesc pe zi ce trece cantități din ce în ce mai mari de metale neferoase, de lemn, de sticlă și de porțelan și au devenit de neînlocuit în electrotehnică, în construcții, în mecanica fină etc.

Toate acestea se datoresc calităților deosebite pe care le prezintă: greutatea lor specifică variază între 1 și 1,6; față de plumb — 11,3; cupru — 8,9; fier — 7,8 și aluminiu — — 2,7. Pe lîngă faptul că sînt ușoare, masele plastice se prelucrează mai ușor decît metalele, au proprietăți electroizolante superioare, nu se oxidează, unele sînt transparente, rezistă la agenți chimici și au o bază de materii prime mai accesibilă. Pe lîngă aceste avantaje, producerea maselor plastice necesită investiții mai scăzute față de metale. Dacă pentru producerea unei tone de clorură de polivinil investiția se consideră 100% atunci pentru o tonă de polietenă corespund 153% pe cîtă vreme investițiile pentru o tonă de laminate de oțel (inclusiv minereurile și cocsul) reprezintă 105%, pentru o tonă de plumb 395%, pentru aluminiu 465% și pentru cositor 767%. În general, pentru fabricarea maselor plastice sînt necesare investiții specifice de 3 pînă la 6 ori mai mici decît la producerea metalelor neferoase.

În ceea ce privește sursa de materii prime, avantajul este evident. Masele plastice se pot obține prin metode noi, petrochimice, din produse petrolifere lichide, gaz metan și gaze de cracare. Astfel, fenolul (materia primă pentru bachelită și pentru relon) obținut din propilenă și benzen costă aproximativ cu 40% mai puțin decît cel obținut prin metoda clasică de sulfonare a benzenului.

În ultimii ani, producția mondială a industriei de mase plastice a crescut considerabil. Astfel, în anul 1940 se produceau 400 000 tone de mase plastice. Numai după 10 ani, producția era de 3,8 ori mai mare, atingînd 1,53 mil. t, iar în anul 1958 producția mondială de mase plastice reprezenta peste 4,2 mil. t, de 10 ori mai mult decît în 1940.

Întrucît masele plastice înlocuiesc tot mai mult metalele neferoase și ușoare în diferite utilizări, este mult mai concludent a compara volumele de producție ale acestor metale cu masele plastice, decît tonajele respective. Creșterea volumetrică a producției mondiale de metale ușoare și neferoase a fost depășită în ultimii ani de creșterea volumului de producție a maselor plastice, după cum reiese și din datele următoare:

	1940	1956
Metale neferoase și ușoare	920 000 m³	1,96 mil. m³
Mase plastice	300 000 m³	2,7 mil. m³

Pentru anii ce urmează se prevede, de asemenea, o mărire considerabilă a producției de mase plastice. După calculele făcute de acad. N. N. Semenov, se poate prevedea că peste 15—20 de ani producția mondială de mase plastice va atinge aproximativ 30 mil.t sau 23 mil.m³. Pentru comparație amintim că producția mondială de oțel a fost în 1956 de aproximativ 280 mil.t sau 36 mil. m³. Astfel, într-un viitor nu prea îndepărtat, industria maselor plastice va ajunge din urmă alte ramuri industriale, cu capacități de producție foarte mari.

O deosebită atenție se acordă industriei de mase plastice în U.R.S.S., unde ritmul de creștere al producției acestor materiale este mai rapid decît în țările capitaliste. În anul 1956 producția maselor plastice s-a mărit de 2,75 ori față de anul 1950, iar în prezent se fabrică peste 2 100 tipuri de produse din mase plastice. Încă în mai 1958 Comitetul Central al P.C.U.S. a hotărît dezvoltarea accelerată a industriei chimice și îndeosebi a materialelor sintetice. S-a arătat cu acest prilej marea importanță pe care o prezintă industria chimică pentru ridicarea nivelului de trai și dezvoltarea în general a tehnicii. La Congresul al XXI-lea al P.C.U.S. din ianuarie 1959, s-au stabilit liniile de dezvoltare ale industriei chimice în septenal și s-a precizat locul central ce îl va ocupa această ramură industrială în planul de 7 ani. În cadrul producției chimice, care va crește în perioada 1959—1965 de 3 ori, se va dezvolta mai ales producția de materiale sintetice astfel:

producția de mase plastice va crește de peste 7 ori;
producția de fibre sintetice va crește de 12—13 ori;
producția de cauciuc sintetic va crește de 3,7 ori.

În cadrul sectorului de mase plastice, se vor realiza în septenal creșteri importante la poliolefine (polietenă și polipropenă) de 246 ori, la acetatul de celuloză de 16 ori și la rășinile fenol-aldehidice de 3,5 ori.

Realizarea, în perioada apropiată, a vastului program de dezvoltare accelerată a industriei chimice va da posibilitatea Uniunii Sovietice să ocupe un loc de frunte în lume și în ceea ce privește fabricarea celor mai importante feluri de produse chimice moderne.

Dacă în principalele țări industriale din lume, industria maselor plastice are o vechime de aproape 50 de ani, în țara noastră însă acest sector industrial este cu mult mai tînăr. Cantități mai mari de mase plastice au început să fie folosite în Romînia abia după anul 1930, iar în următorii 15 ani, toate obiectele fabricate sau semifabricate din mase plastice erau aduse exclusiv din străinătate. Între anii 1930—1944, cu excepția unor mici ateliere care se ocupau numai cu prelucrarea sub formă de obiecte finite a materialelor plastice importate, nu poate fi vorba de o producție industrială autohtonă a acestor materiale. Sortimentul și cantitățile de mase plastice folosite în această perioadă erau foarte reduse. Astfel, locul principal îl ocupau obiectele și piesele de celuloid, urmate de obiectele din bachelită și cele din galalit. În afară de obiecte de uz comun, masele plastice erau folosite aproape exclusiv în electrotehnică.

Toate încercările unor specialiști din țară de a înjgheba o industrie autohtonă de mase plastice, pe baza bogatelor zăcăminte naturale existente, s-au izbit de concurența aprigă a marilor trusturi chimice străine, care nu aveau interesul să mai apară un producător pe piața internă și externă.

O dată cu instaurarea regimului democrat-popular, situația aceasta de dependență economică s-a schimbat radical. Ritmul accelerat de industrializare a patriei noastre a pus din ce în ce mai acut problema fabricării în țară întîi a unui sortiment minimal de materiale plastice, care să fie apoi dezvoltat pe măsura cerințelor și a posibilităților noastre. Acest deziderat a fost realizat de sectorul chimic în perioada primului plan cincinal, cînd s-au pus bazele fabricării în țară atît a materiilor prime — fenol, formaldehidă, uree, clorură de vinil, cît și a maselor plastice propriu-zise.

În primul plan cincinal a intrat în funcțiune prima instalație de rășini sintetice la Combinatul Chimic nr. 1 — rășini pe bază de fenol și formaldehidă — cunoscute sub denumirea de bachelită. A început, de asemenea, fabricarea de rășini sintetice pentru industria de lacuri și vopsele și, pe scară redusă, a colofoniului modificat cu condensat formo-fenolic întîi la fabrica „13 Septembrie" și apoi la fabrica „Gh. Doja".

Ulterior s-au realizat, de către specialiștii din institutele de cercetări și din întreprinderi, noi tipuri de mase plastice, astfel încît în anul 1955 producția era de aproape patru ori mai mare decît aceea din anul 1950.

Directivele celui de-al II-lea Congres al P.M.R. au stabilit dezvoltarea pe scară largă a industriei maselor plastice în țara noastră prin realizarea unor capacități de producție de peste 10 000 t/an la sfîrșitul celui de al doilea cincinal. S-a prevăzut dezvoltarea maselor plastice clasice, a fenoplastelor și aminoplastelor la un nivel de cinci ori mai mare în raport cu producția primului cincinal. S-a prevăzut, de asemenea, construirea de instalații moderne pentru fabricarea maselor plastice și, îndeosebi, a clorurii de polivinil și a polietilenei.

Potrivit Directivelor celui de al II-lea Congres P.M.R., industria de mase plastice a început să se dezvolte la noi în țară atît pe linia creării de noi unități productive, cît și pe linia prelucrării maselor plastice.

Secția de bachelită din cadrul Combinatului Chimic nr. 1 și-a sporit considerabil producția, iar în anul 1957 a intrat în funcțiune la acest combinat o secție de aminoplast.

Capacitatea de prelucrare a maselor plastice a sporit prin intrarea în funcțiune a noilor secții de la fabrica de mase plastice „București", unde începînd din anul 1954 se prelucrează clorură de polivinil cu perspective de sporire a producției de 4—5 ori față de capacitatea inițială. La această unitate se prelucrează, de asemenea, polietenă și polistiren sub formă de articole tehnice și bunuri de consum. Bachelita și aminoplastul se prelucrează la Combinatul Chimic nr. 1.

Urmînd Directivele celui de-al II-lea Congres al P.M.R. colectivele întreprinderilor noastre chimice din sectorul maselor plastice s-au preocupat permanent de lărgirea sortimentelor. S-a ajuns astfel să se producă o gamă largă de sortimente de presături din bachelită și aminoplaste. Din bachelită se obțin diverse produse pentru industria de mașini ca: volane, lagăre, piese pentru instalații electrice etc. Pentru construcțiile de instalații se produc cremoane, robineți, drucăre, sifoane pentru chiuvete, site pentru dușuri de baie, cum și diferite cutii pentru industria de medicamente, cutii pentru cremă de ghete etc.

Din aminoplaste se produc bunuri de larg consum, ca: farfurii, cești, coșuri de pîine, jucării pentru copii, jocuri de remi. Pentru industrie, se fabrică întrerupătoare electrice, ambalaje de medicamente, bușoane pentru sticle etc.

La fabrica de mase plastice „București" a fost prelucrat și relonul produs de ICECHIM, obținîndu-se perii de dinți și de unghii. S-au făcut, de asemenea, încercări, producîndu-se din relon scaune și rezervoare pentru instalații sanitare în construcții. Începînd cu anul acesta — o dată cu intrarea în funcțiune a fabricii de relon de la Săvinești — granulele de relon vor fi prelucrate în diferite produse industriale, ca: site de dușuri pentru baie, savoniere pentru baie, suporturi de șervete și altele.

Clorura de polivinil obținută în cadrul Combinatului Chimic „K. Marx" este prelucrată astăzi, producîndu-se o gamă largă și variată atît în sectorul industriei chimice, cît și al cooperației.

Din foi de clorură de polivinil s-au executat și se vor executa diferite modele de poșete, sacoșe, precum și diferite produse de marochinărie, ca: mape, coperte pentru caiete și cărți, truse pentru stilouri, port-vizite etc.

Din clorură de polivinil pe suport textil se confecționează mantale de ploaie, scurte și șepci. De asemenea, se mai fabrică din foi de C.P.V. plicuri pentru bărbați, femei și copii, precum și jucării pneumatice.

Din clorură de polivinil plastifiată se execută diferite jucării, milieuri și altele. Din fire de C.P.V. se confecționează plase, iar în prezent se extinde producția de cordoane.

Atenția specialiștilor din fabricile noastre de mase plastice s-a îndreptat spre producerea din clorură de polivinil a diferitelor sortimente pentru industrie. În aceste direcții încep uturile sînt promițătoare. Se produc azi țevi pentru instalații și pentru hidroameliorații, tuburi înlocuitoare de tub Bergman și Panzer și se pregătește fabricația pentru executarea de fitinguri pentru țevi.

Capacitatea de prelucrare a polietilenei și polistirenului în țara noastră permite obținerea unor importante cantități de produse finite. Din polietilenă și polistiren se produc astăzi

în mod curent diferite bunuri de larg consum: ligheane, găleți, cești, farfurii, cutii culinare, coșuri de menaj, tăvi și farfurii gravate, coșuri de fructe, untiere, samovare, piepteni, perii de dinți și perii de unghii. Din foi de polietilenă se confecționează, de asemenea, mantale și pelerine, cum și ambalaje și piese pentru truse I.O.R.

Gama produselor din mase plastice s-a extins la cîteva sute de sortimente din care se fabrică anual 2—3 milioane de obiecte de larg consum și industrial.

Sortimentele de mase plastice din țara noastră vor spori simțitor, chiar începînd cu anul acesta, prin intrarea în funcțiune a noi fabrici și secții din acest sector.

Lucrările Plenarei C.C. al P.M.R. din 26—28 noiembrie 1958 au scos în evidență mărețele perspective de dezvoltare ale industriei chimice din țara noastră în toate sectoarele. Volumul producției chimice va spori anul acesta față de anul 1958 cu 27,5%.

Producția de mase plastice sintetice va crește de la 2 000 t în 1958 la 6 300 t în 1959. Din această cantitate se vor confecționa, pe lîngă bunuri de larg consum, cantități importante de materiale necesare în industrie, în construcții, în agricultură, la hidroameliorații. Prin folosirea materialelor din mase plastice se vor putea economisi circa 8 000 t metale feroase și neferoase, 850 t piele și alte materiale.

Sectorul industriei chimice a și început să pună în aplicare hotărîrile partidului. În luna aprilie 1959 a intrat în funcțiune secția de fenol de la Combinatul Chimic nr. 1, cu o capacitate de 3 000 t, iar în curînd va intra în funcțiune la Uzinele Chimice din Turda secția de clorură de polivinil cu o capacitate de 5 500 t/an. Paralel cu sporirea cantității de materie primă fabricată în țară, capacitatea de prelucrare a clorurii de polivinil la fabrica de mase plastice „București" va spori de 3 ori.

La fabrica „C. Istrati" va intra în funcțiune o secție de rășini epoxi, rășini cu deosebite calități mecanice și de adeziune și totodată cu o rezistență mare la coroziune.

Rășinile epoxi se folosesc mai ales în industria de lacuri anticorosive, întrebuințate ca protecție pentru materialul folosit în rafinării și în fabricile chimice. Au o aderență remarcabilă la metale și pot fi folosite singure sau în combinație cu agenți întăritori, la confecționarea diferitelor scule, modele sau matrițe, prezentînd, de asemenea, remarcabile proprietăți dielectrice. Masele stratificate cu fibre de sticlă se folosesc mai ales în domeniul fabricării țevilor pentru industria chimică, iar buteliile fabricate pe bază de rășini epoxi rezistă la mari presiuni interne.

La fabrica „13 Septembrie" a intrat în funcțiune secția de rășini sintetice pentru lacuri și cerneluri cu o întreagă gamă de produse: rășini alchidice (gliceroftalice), rășini ureo-formaldehidice, rășini formo-fenolice și de colofoniu modificat cu condensat formo-fenolic. Noua secție, dotată cu utilaje moderne, a fost proiectată și realizată în întregime de tehnicienii noștri.

În anii puterii populare, o sarcină primordială a industrie noastre chimice este valorificarea bogatelor zăcăminte de petrol și gaze naturale, a gazelor pe baza cărora se dezvoltă o puternică industrie petrochimică.

În baza acordului comun încheiat în decembrie 1956, U.R.S.S. ne-a acordat credite importante în instalații și utilaje, necesare dezvoltării industriei noastre petrochimice.

Importanța livrărilor de utilaj pentru dezvoltarea acestui important sector industrial este ilustrată de faptul că numai pentru combinatul de la Borzești — cea mai mare unitate a industriei noastre chimice — vom primi o fabrică de cauciuc sintetic, una de sodă caustică, instalații de cracare catalitică, o secție de fenol de 18 000 t/an și o fabrică de clorură de polivinil cu o capacitate de 36 000 t/an.

Intrarea în funcțiune a unităților industriale din complexul de la Borzești va spori astfel considerabil și producția de mase plastice din țara noastră, deschizînd un cîmp vast de utilizări ale acestor produse, atît în domeniul industrial, cît și în domeniul bunurilor de larg consum.

Avînd la îndemînă cantități suficiente de mase plastice produse în țară, se va putea trece la punerea în aplicare a rezultatelor obținute de cercetătorii noștri în acest domeniu.

În institutele de cercetări ale Academiei R.P.R., în institutele departamentale ICECHIM, CHIMIGAZ, precum și în alte institute din țară, ca I.C.M.C., s-au studiat ani de zile posibilitățile introducerii maselor plastice în diferite domenii de activitate.

Sînt deosebit de interesante rezultatele obținute în studiul polimerilor folosiți în construcții, precum și elementele de construcții realizate pe baza acestora. Se va reuși astfel reducerea costului pe m^2, sarcină de bază în construcția de locuințe.

Prin folosirea unor materiale plastice ca elemente ale unor subansambluri și piese se obțin avantaje deosebite. În cadrul industriei noastre siderurgice a fost aplicată cu succes soluția înlocuirii bronzului cu textolit, pentru cuzineții lagărelor de la calajele laminoarelor. O experiență interesantă, cu rezultate eficace din punct de vedere al indicilor de comparare, a fost realizată în țară la uzinele „Steagul Roșu" prin fabricarea și punerea în funcțiune a roților dințate din textolit — pentru motoarele autocamioanelor.

Masele plastice poroase, cu greutate specifică extrem de mică, sînt și ele din ce în ce mai mult folosite. Din aminoplastul poros, fabricat în țară, se confecționează plăci termoizolante pentru frigidere, precum și izolații termo-acustice la construcții.

Eforturile depuse de lucrătorii din sectorul maselor plastice și rezultatele obținute sînt o chezășie a îndeplinirii cu un ceas mai devreme a măreților sarcini trasate de partid. Legată strîns de toate ramurile economiei și culturii, industria chimică este unul din factorii de bază ai creării bazei tehnice și materiale a socialismului în patria noastră.

3895 Kè 6/60
LEFORDITVA

ASPECTE NOI ÎN DOMENIUL RĂȘINILOR FENOL-ALDEHIDICE

Ing. V. Mitrofanovici

Domeniul fenoplastelor a cunoscut o dezvoltare continuă, iar astăzi, datorită proprietăților bune și utilizărilor din ce în ce mai variate, fenoplastele sînt cei mai de seamă rerezentanti din categoria maselor plastice termoreactive.

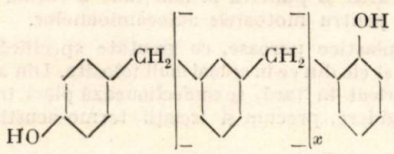
În cele ce urmează, se vor prezenta, din numeroasele realizări în acest domeniu, numai cîteva lucrări mai noi și care — după părerea noastră — vor putea găsi aplicații și în industria chimică din țara noastră.

Formarea rășinilor fenol-formaldehidice

Ar părea poate curios faptul că formarea rășinilor fenolice, produse atît de cunoscute, mai reprezintă încă și astăzi un obiect de studiu. Cu toate acestea, s-a constatat că rășinile fenolice pot fi încă îmbunătățite calitativ, ca urmare a cercetărilor fundamentale în acest domeniu.

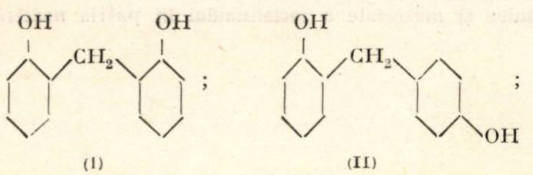
Pentru examinarea unor produse atît de complicate din punct de vedere structural, cum sînt rășinile fenolice, s-a propus atît folosirea metodelor analitice, cît și a celor sintetice. Din cauza complexității procesului de policondensare al fenolului cu formaldehida, metoda analitică se dovedește a fi de puțin folos. Mai recent a fost utilizată metoda sintetică, în scopul obținerii în condiții strict riguroase a unor derivați fenolici complecși, necesari pentru verificarea proprietăților acestor compuși. Substanțele obținute se folosesc și la efectuarea de analize cromatografice pe hîrtie, în cazul produselor de condensare fenol-formaldehidice.

Se admite în prezent că un novolac este constituit într-o proporție ridicată, dintr-un amestec de compuși metilenfenolici, de forma :

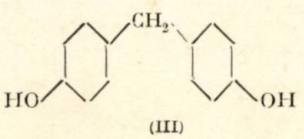


(1)

Dacă gradul de polimerizare $x = 0$, produsele obținute sînt cei trei izomeri ai dihidroxidifenil metanului :



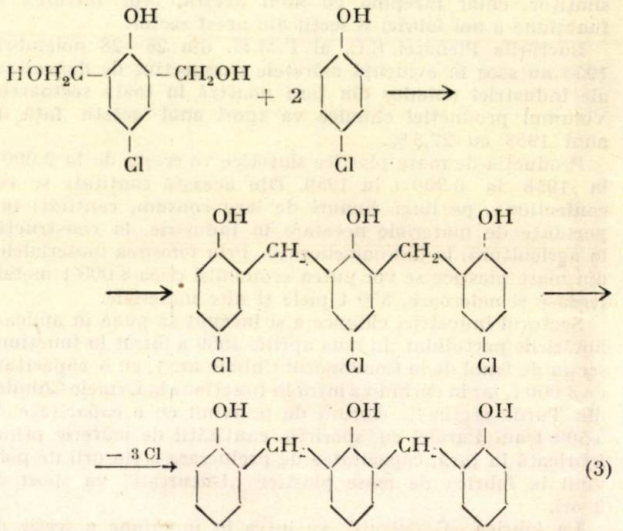
(I) (II)



(III) (2)

Pe măsură ce gradul de polimerizare se mărește, numărul izomerilor de tip fenol-metilenic crește rapid. Astfel, cînd $x = 1$ se pot forma teoretic șapte izomeri ; cînd $x = 8$, crește posibilitatea formării unui număr de 13 203 izomeri ; în sfîrșit, un novolac cu greutate moleculară medie de 800, poate conține între 10^5 și 10^6 izomeri, date fiind și posibilitățile de ramificare. Cu toate că nu este posibilă sinteza unui număr atît de mare de izomeri, pare surprinzător faptul că pînă acum 8—9 ani nu a fost sintetizat separat sau izolat din rășina fenolică nici măcar un derivat trinuclear, unde $x = 1$.

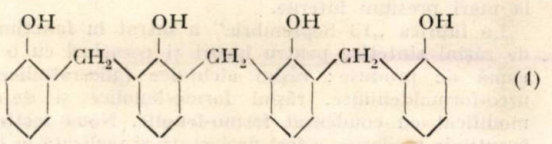
Sinteza unuia dintre izomerii trinucleari, realizată în 1950, poate fi reprezentată prin următoarele reacții :



(3)

Cei șapte izomeri, corespunzători polimerului cu $x = 1$, au fost sintetizați și izolați în stare cristalină abia în 1957 Izomerii au punctele de topire cuprinse între 119 și 171°C, cu excepția unuia care se topește la 56°C, cauza acestei deosebiri nefiind clarificată pînă în prezent.

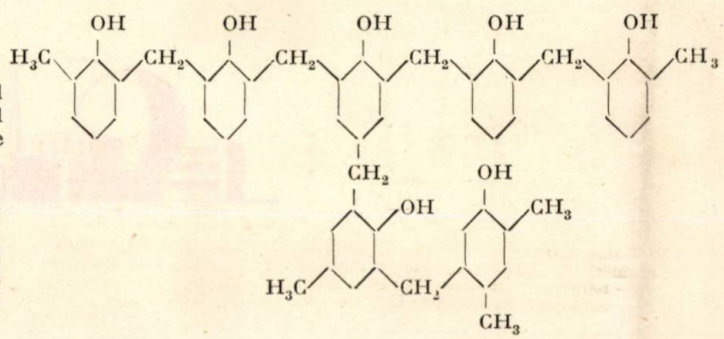
Pe măsură ce lungimea catenei moleculare crește, sintezele derivaților fenol-metilenici devin tot mai anevoioase. Totuși, în 1957 s-a reușit sintetizarea unuia dintre cei 21 de izomeri tetranucleari (unde $x = 2$) care prezintă următoarea structură :



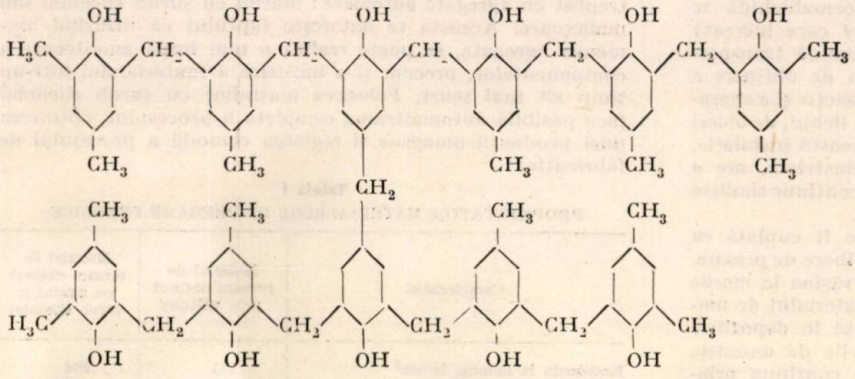
(I)

Deși are o greutate moleculară ridicată, acest derivat este cristalin, avînd un punct de topire cuprins între 161 și 162°C.

Toți compușii descriși mai sus au fost denumiți „novolacuri omogene", în sensul că fiecare dintre ei derivă de la același fenol, în speță fenolul însuși. S-a reușit însă și sinteza unor „novolacuri heterogene", unde s-au folosit drept materii prime, în afară de fenol, *p*-crezolul și 2,4-dimetilfenolul. În această categorie intră o serie de novolacuri tetra-, hexa-, hepta-, octa- și decanucleare, avînd atît structuri liniare, cît și de rețea, după cum rezultă și din formulele de mai jos :



sau decanuclear:



Importanţa de căpetenie a sintezei acestor compuşi „omogeni" şi „heterogeni" rezultă din aceea că se poate astfel demonstra posibilitatea de formare a unor asemenea structuri în condensările fenolice.

Pentru clarificarea primelor faze ale proceselor policondensării fenolului cu formaldehida, s-a folosit în ultimul

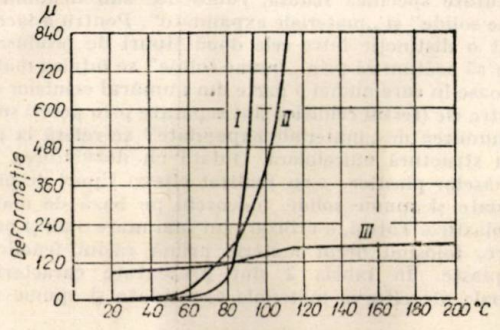


Fig. 1. Variaţia deformaţiei în funcţie de temperatură (s-a aplicat o tensiune $\sigma = 0{,}07$ kg/cm²): *I* — răşină fenol-formaldehidică; *II* — bloc-polimer pe bază de răşină novolac şi cauciuc nitrilic (100 : 33); *III* — cauciuc nitrilic.

timp, cu rezultate bune, cromatografia pe hîrtie. Sinteza şi caracterizarea unor compuşi intermediari cristalini a fost o condiţie esenţială pentru a se asigura succesul metodei cromatografice. Importanţa unor sinteze raţionale, cum sînt cele menţionate mai sus, poate fi astfel mai bine înţeleasă. Din rezultatele aplicării metodei cromatografice, rezultă în primul rînd că produsele primare formate atît în sistemele de condensare bazice, cît şi în cele acide, sînt fenol-alcoolii.

Aceştia reacţionează, mai departe, fie între ei pentru a produce derivaţi polinucleari metileneterici (în mediu alcalin) sau cu fenolul, pentru a da compuşi macromoleculari fenol-metilenici (în mediu acid).

Tot în domeniul răşinilor fenolice este interesant de semnalat un recent studiu sovietic, care descrie prepararea unui bloc-polimer pe bază de răşină fenol-formaldehidică (novolac) şi cauciuc nitrilic. Aceşti polimeri au fost obţinuţi cu ajutorul metodei „mecanice", un procedeu nou care foloseşte o acţiune mecanică internă pentru distrugerea legăturilor din polimer. Ca urmare a ruperii mecanice a legăturilor, în polimeri se formează radicali liberi care reacţionează între ei, dînd naştere la bloc-polimeri. Procesul de rupere al macromoleculelor se realizează într-un aparat prevăzut cu două şuruburi fără sfîrşit, în mediu de gaz inert şi fără o încălzire prealabilă a polimerilor. Timpul de formare a bloc-polimerului în aceste condiţii este de 4—5 minute.

Bloc-polimerul format se deosebeşte mult de compuşii iniţiali. El posedă o rezistenţă mecanică ridicată, alungire mică şi capacitatea de a se dizolva complet în acetonă şi benzen (răşina novolac este solubilă în acetonă, dar insolubilă în benzen, în timp ce cauciucul nitrilic este solubil atît în acetonă cît şi în benzen). Curbele de deformaţie-temperatură ale bloc-polimerului obţinut din 100 p în greutate răşină fenolică şi 33 p greutate cauciuc nitrilic sînt intermediare între cele ale răşinii şi ale cauciucului nitrilic (fig. 1).

Au fost obţinuţi asemenea bloc-polimeri şi la alte proporţii de răşină fenolică: cauciuc nitrilic, respectiv 100 : 100, 100 : 50 şi 100 : 25 p în greutate. O dată cu creşterea conţinutului de cauciuc sintetic, polimerul este caracterizat printr-o elasticitate mai ridicată, dar chiar la o proporţie de 100 : 100, el este încă elastic.

Bloc-polimerul se presează în condiţii bune, iar prin adaos de hexametilentetramină, poate fi întărit în acelaşi mod ca un novolac normal, obţinîndu-se materiale asemănătoare cu rezitele. Un bloc-polimer întărit are o structură spaţială, avînd proprietăţi termice şi mecanice comparabile cu ale rezitului. Modulul său de elasticitate este însă la 160°C numai de 70 kg/cm², în timp ce modulul unui rezit ajunge pînă la 4 500 kg/cm².

Metode de fabricare a răşinilor şi a prafurilor de presare fenolice

În ultimul timp se acordă o atenţie din ce în ce mai mare aplicării metodelor continue în tehnologia maselor plastice. Asemenea metode se aplică atît la fabricarea răşinilor fenolice, cît şi la obţinerea prafurilor de presare fenolice.

Una dintre metodele continue de fabricare a răşinilor novolac este reprezentată schematic în fig. 2. Procedeul utilizează o coloană de reacţie *6* în care intră continuu can-

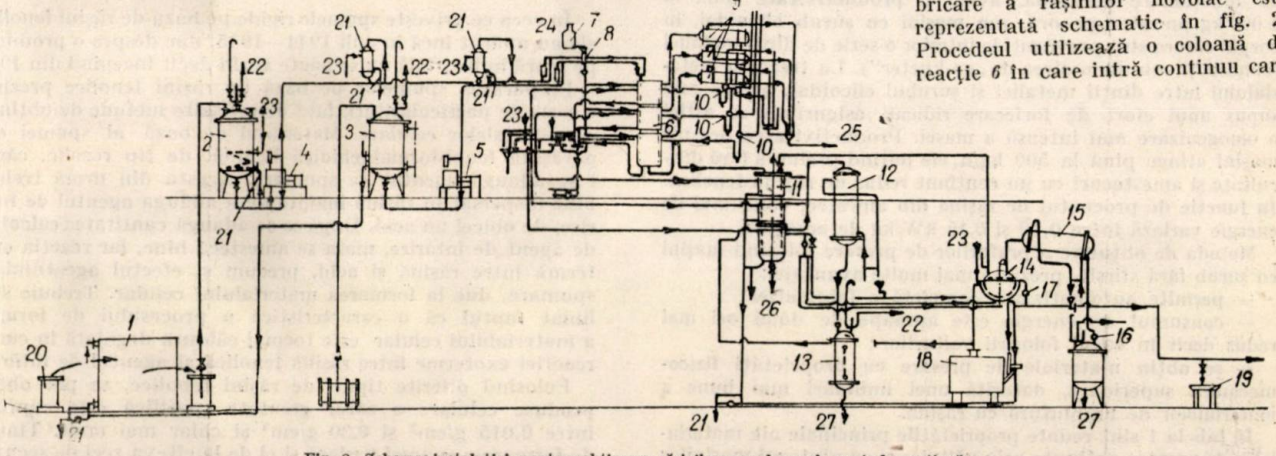


Fig. 2. Schema instalaţiei pentru obţinerea răşinilor novolac prin metoda continuă:

1 — topirea fenolului; *2* — rezervor de fenol topit; *3* — rezervor de formol; *4—5* — pompe dozatoare; *6* — coloana de reacţie; *7* — aparat de dozare pentru acid clorhidric; *8* — pîlnie de picurare; *9* — refrigerent; *10* — vizor; *11* — coloana de uscare a răşinii; *12* — refrigerent în echicurent; *13* — colector; *14* — aparat de uscare; *15* — refrigerent; *16* — colector; *17* — încălzitor în trepte; *18* — evaporator pentru agentul de încălzire organic; *19* — bandă de transport; *20* — fenol din depozit; *21* — condensat fenol-formaldehidic; *22* — spre pompa de vid; *23* — abur; *24* — acid clorhidric; *25* — la canalizare; *26* — evacuare; *27* — la regenerare; *28* — răşina spre banda transportoare.

tităţi strict dozate de fenol, formaldehidă şi catalizator acid. Îndepărtarea apei din condensatul fenol-formaldehidă se realizează în două aparate de uscare *11*, *14* care lucrează sub vid. Răşina uscată este preluată de o bandă transportoare, unde se şi răceşte, şi adusă în secţia de obţinere a prafurilor de presare. Încălzirea coloanei de reacţie şi a aparatelor de uscare se face cu un agent de încălzire lichid, de obicei un amestec de difenil şi difenil clorurat. Această instalaţie, care lucrează deocamdată la scară semiindustrială, are o productivitate sporită faţă de instalaţiile discontinue similare şi asigură o producţie de calitate constantă.

Metoda continuă de policondensare poate fi cuplată cu prelucrarea continuă a răşinii sub formă de pulbere de presare. În acest caz, banda transportoare *19* aduce răşina la morile de măcinare. De aici, răşina, împreună cu materialul de umplutură şi cu celelalte ingrediente, este adusă în depozitele intermediare de unde se alimentează valţurile de amestec. Din depozitul intermediar, materialul trece continuu printr-un alimentator cu talere pe partea de mijloc a valţurilor. Materialul se deplasează de-a lungul axei valţurilor de la mijloc spre margini. Reglarea vitezei de alimentare cu amestec şi a spaţiului dintre cilindrii valţului, se face astfel ca să se asigure omogenizarea cît mai completă a masei.

De la marginile cilindrilor, masa vălţuită este îndepărtată de două cuţite-disc. Benzile de material obţinute se taie cu ajutorul cuţitelor plane montate paralel cu cilindrii valţului, iar bucăţile obţinute cad în jgheaburi şi apoi sînt luate de o bandă transportoare, pe care se şi răcesc. Materialul omogenizat este transportat întîi la un concasor şi apoi la o moară cu ciocane.

Metoda continuă de obţinere a prafurilor de presare, descrisă mai sus, prezintă avantajele unei productivităţi mai ridicate şi un consum de forţă de muncă mai redus decît pentru metoda de fabricaţie discontinuă. Metoda continuă prezintă însă şi următoarele dezavantaje principale:

— este necesară folosirea unei răşini şi a făinii de lemn bine amestecate în prealabil şi de calitate superioară;

— omogenizarea pe valţ nu se face atît de perfect ca prin metoda de vălţuire discontinuă, mai ales în cazul prelucrării unor răşini greu fuzibile.

În fabricile de mase plastice din U.R.S.S. s-a introdus în ultimul timp obţinerea prafurilor de presare fenolice, prin folosirea unor maşini prevăzute cu şnec, asemănătoare maşinilor de extrudere. Şi în acest caz, se poate adopta o schemă în flux continuu, cu mai multe trepte de trecere a materialului prin maşina cu şnec. Pentru aceasta, amestecul de răşină cu materialul de umplutură şi celelalte ingrediente trece din depozitul intermediar, prin alimentatorul cu talere, în maşina cu şurub elicoidal. Aici materialul se omogenizează şi devine mai compact, iar bucăţile care ies din maşină trec printr-un jgheab la o bandă de transport (pe care se face şi răcirea) şi de aici la măcinare.

În locul maşinilor simple cu şurub se pot folosi malaxoare cu funcţionare continuă, avînd o productivitate pînă la 1 000 kg amestec pe oră, sau maşini cu şurub elicoidal, în corpul cărora sînt prevăzuţi la interior o serie de dinţi metalici (cunoscuţi sub denumirea de „co-kneter"). La trecerea materialului între dinţii metalici şi şurubul elicoidal, acesta este supus unui efort de forfecare ridicat, asigurîndu-se astfel o omogenizare mai intensă a masei. Productivitatea acestor maşini atinge pînă la 500 kg/h, ele putînd prelucra fără dificultate şi amestecuri cu un conţinut redus de răşină fenolică. În funcţie de procentul de răşină din amestec, consumul de energie variază între 0,10 şi 0,15 kW/kg de amestec.

Metoda de obţinere a prafurilor de presare folosind maşini cu şurub fără sfîrşit prezintă mai multe avantaje:

— permite automatizarea completă a fabricaţiei;

— consumul de energie este aproape de două ori mai redus decît în cazul folosirii valţurilor;

— se obţin materiale de presare cu proprietăţi fizico-mecanice superioare, datorită unei îmbinări mai bune a materialelor de umplutură cu răşina.

În tabela 1 sînt redate proprietăţile principale ale materialelor de presare obţinute prin vălţuire şi cu ajutorul maşinilor cu şurub elicoidal.

Analizînd diferitele procedee de fabricaţie a pulberilor de presare, se pot trage o serie de concluzii interesante. Valţurile, utilajele clasice folosite la obţinerea prafurilor de presare fenolice, dar şi cele mai puţin perfecţionate, sînt înlocuite treptat cu agregate automate: maşini cu şurub elicoidal sau malaxoare. Aceasta se datoreşte faptului că utilizînd asemenea agregate, se poate realiza o mai bună amestecare a componentelor, precum şi o încălzire a materialului într-un timp cît mai scurt. Folosirea maşinilor cu şurub elicoidal face posibilă automatizarea completă a procesului, obţinerea unei producţii omogene şi reglarea comodă a procesului de fabricaţie.

Tabela 1

PROPRIETĂŢILE MATERIALELOR DE PRESARE FENOLICE

Caracteristici	Material de presare obţinut prin vălţuire	Material de presare obţinut cu maşini în şurub elicoidal
Rezistenţa la îndoire, kg/cm²	771	896
Rezilienţa, kg cm/cm²	6	6,3
Rezilienţa cu creştere, kg cm/cm²	1,8	2,5
Stabilitate termică, după Martens, °C	154	149

Spume pe bază de răşini fenolice

O utilizare tot mai largă o au în ultimii ani materialele cu greutate specifică redusă, cunoscute sub denumirile de „spume solide" şi „materiale expandate". Pentru a face de la început o distincţie între cele două tipuri de produse, este necesar să arătăm că prin „spume solide" se înţeleg materiale spongioase în care numai o parte din numărul celulelor comunică între ele (restul celulelor sînt separate prin pereţi subţiri), iar denumirea de „materiale expandate" se referă la produsele cu structură unicelulară. O dată cu dezvoltarea industriei maselor plastice, s-au realizat cîteva tipuri de produse expandate şi spume solide, îndeosebi pe bază de materiale termoplastice. Totuşi, o utilizare tot mai mare o au şi produse similare, folosind drept materie primă răşini fenolice sau aminoplaste. În tabela 2 sînt prezentate caracteristicile principale ale cîtorva materiale expandate şi spume rigide.

Tabela 2

CARACTERISTICILE UNOR SPUME SOLIDE ŞI MATERIALE EXPANDATE

Materialul de bază	Caracteristici
Răşini epoxidice	Rezistenţă mecanică înaltă; preţ ridicat.
Răşini fenolice	Rezistenţă bună la temperaturi ridicate; nu sînt inflamabile; se pot produce chiar la locul de utilizare; preţ scăzut.
Poliuretani	Au o aderenţă bună; se pot obţine chiar la locul de utilizare; preţ moderat.
Polistiren	Densitate mică; preţ scăzut.
Clorură de polivinil	Sînt incombustibile; preţ ridicat.

În ceea ce priveşte spumele rigide pe bază de răşini fenolice, ele au apărut încă în anii 1944—1945, dar despre o producţie pe scară industrială nu se poate vorbi decît începînd din 1950.

Prepararea spumelor pe bază de răşini fenolice prezintă o serie de particularităţi, faţă de celelalte metode de obţinere a materialelor celulare. Materialul de bază al spumei este o răşină fenol-formaldehidică lichidă, de tip rezolic, căreia i se adaugă agentul de spumare. Acesta din urmă trebuie bine dispersat în răşină înainte de a adăuga agentul de întărire, de obicei un acid. După ce se adaugă cantitatea calculată de agent de întărire, masa se amestecă bine, iar reacţia exotermă între răşină şi acid, precum şi efectul agentului de spumare, duc la formarea materialului celular. Trebuie subliniat faptul că o caracteristică a procesului de formare a materialului celular este tocmai căldura degajată în cursul reacţiei exoterme între răşina fenolică şi agentul de întărire.

Folosind diferite tipuri de răşini fenolice, se pot obţine produse celulare a căror greutate specifică este cuprinsă între 0,015 g/cm³ şi 0,30 g/cm³ şi chiar mai mult. Timpul de formare a spumei variază şi el de la cîteva zeci de secunde în cazul spumelor cu greutate specifică redusă, pînă la 5—10 minute la produsele cu greutate specifică mai ridicată. Materialul celular pe bază de răşini fenolice cu greutate specifică de 0,015 g/cm³—0,05 g/cm³ sînt cunoscute sub denumirea

de „spume de densitate mică", iar cele cu greutate specifică mai mare de 0,05 g/cm³, ca „spume structurale".

Pentru o producție mai mică, aproximativ 3—4 kg de material celular, se poate folosi amestecarea manuală, iar pentru cantități de 9—10 kg se întrebuințează agitatoare electrice

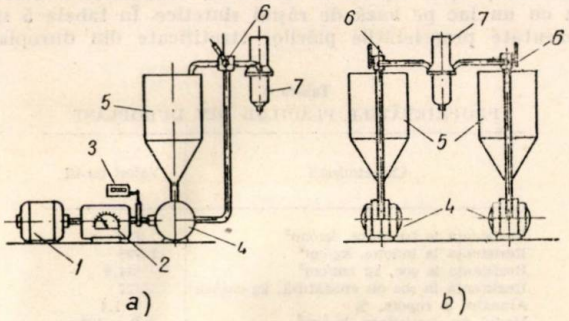


Fig.3. Schema unei instalații de amestecare mecanică pentru obținerea spumelor fenolice:
1 — electromotor; *2* — schimbător de turații; *3* — contor pentru măsurarea turațiilor; *4* — pompă dozatoare; *5* — vase pentru rășină, agent de spumare și agent de întărire; *6* — ventil cu trei căi (spre dispozitivul de amestecare sau by-pas); *7* — dispozitiv de amestecare mecanică.

portabile, cu o putere de 0,18—0,20 kW. Amestecarea componenților se execută în vase din oțel emailat, oțel antiacid, cupru, polietilenă sau în vase cauciucate cu cauciuc natural și policloropren. După adăugarea agentului de întărire în amestecul de rășină și a agentului de spumare, se continuă agitarea masei, obținîndu-se o spumă lichidă, care este apoi turnată în forma respectivă. Prin sistemul de amestecare manual, nu se pot însă obține spume ușoare, cu o greutate specifică de 0,015—0,017 g/cm³, datorită faptului că în acest caz este necesar un timp foarte scurt de amestecare, spuma obținîndu-se extrem de repede.

În cazul unei producții industriale de materiale celulare se folosesc sisteme de amestecare mecanică. Schema unei asemenea instalații care poate funcționa continuu sau discontinuu este redată în fig. 3.

Instalația din fig. 3 este folosită în cazul obținerii spumelor fenolice, numai pentru a amesteca doi componenți. Ca urmare, rășina fenolică și agentul de spumare sînt amestecate în prealabil și se introduc în vasul *5*. În al doilea vas *5* se introduce și agentul de întărire, sub formă de soluție. Cele două componente se trimit cu ajutorul pompelor dozatoare *4* la dispozitivul de amestecare *7*. Raportul dintre rășină și agentul de întărire se poate modifica variind turația pompelor dozatoare. Înainte de a trece însă la obținerea spumei fenolice, instalația se calibrează pentru un anumit raport între rășină și agentul de întărire. Pompele dozatoare trimit rășina fenolică cu agentul de spumare și agentul de întărire la dispozitivul de amestecare, acționat de un electromotor cu turație variabilă. După amestecare, spuma fenolică este trecută continuu în forme.

Tabela 3

CARACTERISTICILE MATERIALELOR CELULARE FENOLICE

Materialul	Obținerea spumei	Caracteristici	Aplicații
Spumă cu densitate mică, 0,05 g/cm³	Timpul de formare al spumei 15 — — 20 s; se obține prin amestecare mecanică. Se pot obține chiar în forme, sau la locul de utilizare.	Celule de dimensiuni foarte mici, puțin alungite în direcția de spumare. Rezistență mecanică redusă.	Izolații în construcții și la aparate de răcire industriale.
Spumă structurală 0,064—0,075g/cm³	Timpul de formare a spumei 4—5 min. Se obține prin amestecare mecanică, chiar la locul de utilizare.	Celule de dimensiuni mai mari, cu pereți groși.	Izolații de conducte industriale, strat intermediar în laminate poliesterice, izolații la sistemele de răcire și în construcții.

Pentru obținerea spumelor fenolice la locul de utilizare, se folosesc mașini de amestecare mecanică mobile, unde după amestecarea rășinii cu agentul de spumare se adaugă în același vas agentul de întărire și se mai agită masa timp de 20—30 s. Spuma obținută este trecută în formele respective sau direct la umplerea golurilor destinate pentru izolații, procedeu practicat mai ales în industria de construcții.

Blocurile mari de material celular fenolic pot fi tăiate cu ajutorul instrumentelor folosite curent în tîmplărie, iar pentru lipirea lor se recomandă adezivi fenolici sau epoxidici cu întărire la rece.

Printre proprietățile de bază ale spumelor fenolice trebuie menționată în primul rînd rezistența termică ridicată. Aceste materiale nu sînt inflamabile, se pot utiliza timp îndelungat la temperatura de 130°C și perioade mai scurte de timp chiar pînă la 200°C. Rezistența mecanică (la comprimare) a materialelor celulare fenolice este satisfăcătoare (fig. 4). În tabela 3 sînt redate cîteva proprietăți, metode de obținere și utilizări ale spumelor fenolice cu densitate mică și a spumelor structurale.

Datorită proprietăților avantajoase, spumele fenolice capătă o importanță din ce în ce mai mare în cadrul spumelor rigide obținute din produși macromoleculari termoreactivi.

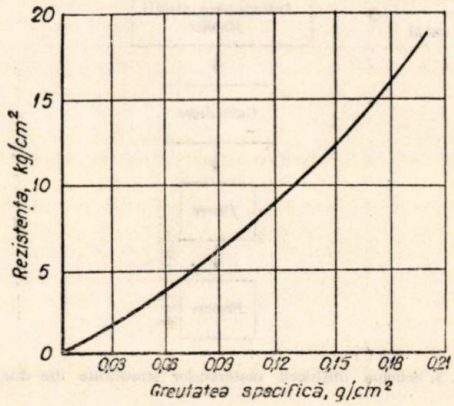


Fig. 4. Variația rezistenței la comprimare a spumelor fenolice, în funcție de greutatea lor specifică (pentru o deformație de 10%).

Stratificate fenolice de rezistență mare

Încă de acum cîțiva ani au început, într-o serie de țări: U.R.S.S., Anglia, S.U.A., cercetări în domeniul fabricării caroseriilor de automobile și al altor piese de dimensiuni mari din materiale plastice. În general, s-au folosit în acest scop stratificate pe bază de rășini poliesterice cu țesătură de sticlă. O tehnică cu totul nouă, atît în utilizarea unor alte materii prime, cît și în ceea ce privește prelucrarea în vederea obținerii semi-fabricatelor stratificate, a fost pusă la punct în Republica Democrată Germană. S-a urmărit de la început utilizarea unui produs macromolecular ieftin, cu proprietăți mecanice ridicate — rezistența la rupere să fie 1 200 kg/cm², iar rezistența la șoc 25 kg cm/cm²—și ușor prelucrabil (să nu necesite pentru formare presiuni mai mari de 40 kg/m²), altfel sînt necesare prese mult prea costisitoare.

După o serie de cercetări care au început în anul 1951, s-a ajuns la concluzia că materialul care îndeplinește majoritatea condițiilor impuse este o rășină fenolică cu umplutură de bumbac cunoscută sub denumirea de „durop'ast". Procedeul de obținere a duroplastului este extrem de simplu și a constituit elementul esențial pentru transpunerea lui pe scară industrială (fig. 5).

Drept material de umplutură se folosește un amestec format din 70% linters și 30% material cu fibre mai lungi, care se adaugă pentru a îmbunătăți capacitatea de împîslire a amestecului. După o curățire prealabilă de impurități, materialul de umplutură este tratat timp de șase ore cu o soluție de hidroxid de sodiu 3%. După neutralizare, spălare și uscare, materialul de umplutură este trecut la o mașină de cardare, de unde iese sub forma unor straturi subțiri împîslite, asemănătoare vatei. Între straturile de bumbac se introduce

cantitatea stabilită de rășină fenolică în stare uscată, sub formă de pulbere sau granule mici. Materialul de umplutură împreună cu rășina se trece pe un calandru, pentru a-i mări rezistența și a putea fi mai ușor manipulat. Foile obținute sînt tăiate la dimensiunile necesare și presate.

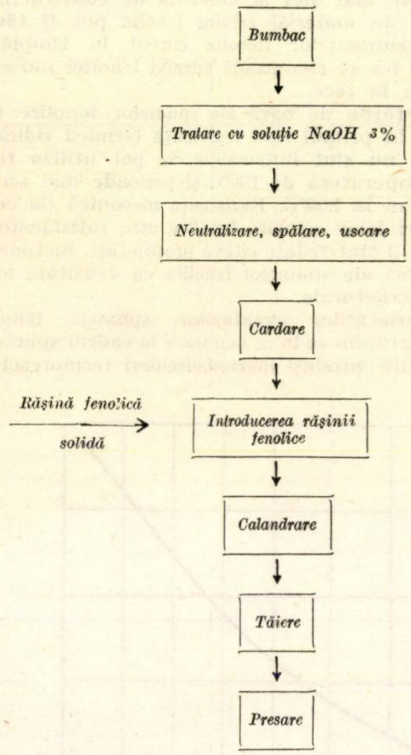


Fig. 5. Schema obținerii materialelor stratificate din duroplast.

Presele sînt încălzite cu apă caldă sub presiune, iar pentru a se obține foi laminate de o grosime uniformă, partea mobilă a presei este acoperită la exterior cu o placă de cauciuc vulcanizat. Presarea materialului laminat se realizează astfel între placa de cauciuc vulcanizat și o placă de oțel, montată pe partea fixă a presei. Condițiile necesare unei presări în condiții bune sînt:

presiunea	35 kg/cm²;
temperatura	160°C;
timpul de presare	13 min la 160°C;
perioada de degazare	4 perioade de cîte 1—4 min.;
timp de răcire	4—5 min.

Timpul necesar încălzirii plăcii de cauciuc vulcanizat de la 50 la 160°C este aproximativ patru minute, timp în care presa este deschisă și se introduce materialul ce urmează a fi presat. La piesele stratificate de dimensiuni mari este necesară o răcire a plăcilor presei după efectuarea operației de presare, pentru a evita formarea unor bășici la suprafața pieselor.

Piesele din duroplast au în stare brută o culoare brună-închisă. Pentru a se obține nuanțele dorite, se aplică pe suprafață un grund, piesa este încălzită la 80°C timp de două ore și apoi vopsită cu un lac de nitroceluloză colorat sau cu un lac pe bază de rășini sintetice. În tabela 5 sînt prezentate proprietățile plăcilor stratificate din duroplast.

Tabela 4

PROPRIETĂȚILE PLĂCILOR DIN DUROPLAST

Caracteristici	Valori medii
Rezistența la tracțiune, kg/cm²	950
Rezistența la încoire, kg/cm²	1 598
Rezistența la șoc, kg cm/cm²	34,9
Rezistența la șoc cu crestătură, kg cm/cm²	27
Alungire la rupere, %	1,4
Modul de elasticitate, kg/cm²	$8{,}3 \times 10^4$
Rezistența termică, după Martens, °C	130

Față de celelalte metode de obținere a materialelor stratificate, procedeul descris prezintă următoarele avantaje:

— materie primă ieftină și posibilitatea de a folosi drept material de umplutură deșeuri de bumbac din industria textilă;

— pregătirea materialului de umplutură înainte de a fi amestecat cu rășina fenolică este mai simplă decît în cazul cînd se lucrează prin procedeul umed (cu rășină lichidă sau în soluții);

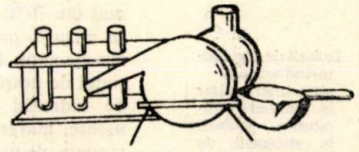
— deoarece rășina se folosește sub formă solidă, nu este necesară uscarea materialului înainte de presare, iar manipularea lui se execută mai ușor decît la produsele îmbibate cu rășină fluidă.

Pînă în prezent, au fost construite în Republica Democrată Germană peste 40 000 caroserii de automobile care au permis totodată economisirea unei cantități de 5 000 t tablă de oțel.

Concluzii

Cu toate că fac parte dintre primii produși macromoleculari sintetici, rășinile fenolice constituie și astăzi cea mai importantă categorie de produse termoreactive. Producția mondială a întrecut 500 000 t și chiar dacă nu prezintă o creștere atît de rapidă ca unele produse termoplastice (poliolefine, clorură de polivinil) marchează totuși, de la an la an, o mărire a volumului de producție. Acest lucru se datorește atît noilor domenii de utilizare, cît și îmbunătățirilor calitative aduse în ultimii ani diferitelor tipuri de rășini fenolice.

O atenție deosebită se acordă acestor rășini în Uniunea Sovietică, unde se prevede ca, în următorii șapte ani, producția de rășini fenol-aldehidice să crească de 3,5 ori. Țara noastră fabrică în prezent mai multe tipuri de rășini fenol-aldehidice modificate și nemodificate, folosite atît pentru bunuri de larg consum, cît și în diferite ramuri ale tehnicii. În cadrul sarcinilor ce revin sectorului de mase plastice pe anul 1959, de a mări producția de peste trei ori față de 1953, rășinile fenolice vor juca un rol important.



FABRICAREA ACETATULUI DE VINIL

Ing. N. Palade şi ing. Gh. Vulpescu

In ultimii douăzeci de ani, industria chimică organică a început să se dezvolte, pe baza gazelor naturale şi a produselor petroliere, ca materie primă.

Peste 3 000 substanţe chimice sînt produse de industria petrochimică şi numărul lor creşte mereu. Dezvoltarea industriei petrochimice se face într-un ritm necunoscut mai înainte, deoarece la fiecare cinci ani, capacitatea de producţie se dublează.

Dezvoltarea industriei chimice la noi în ţară, în viitorii cinci sprezece ani, este prevăzută a se baza în primul rînd pe

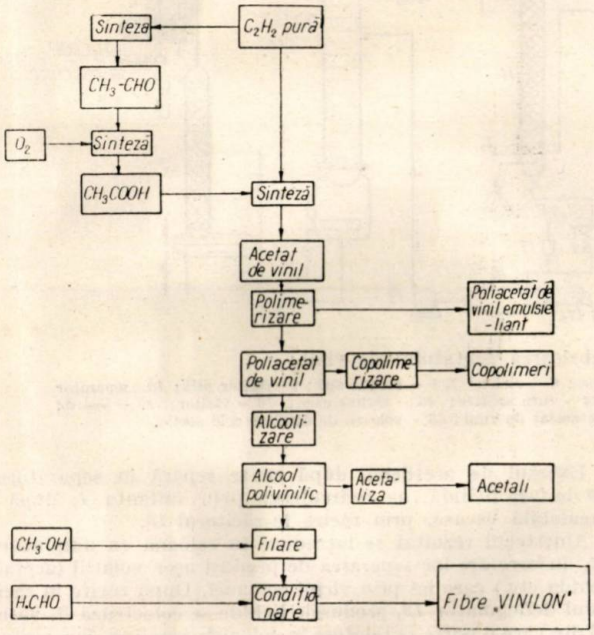


Fig. 1. Domeniile de utilizare ale acetatului de vinil.

bogatele noastre resurse de gaz natural şi petrol şi se referă în primul rînd la obţinerea maselor plastice şi fibrelor sintetice.

Combinate mari, îmbinînd obţinerea acestor produse de mare importanţă cu fabricarea îngrăşămintelor chimice necesare agriculturii, vor face ca ţara noastră să dispună de o industrie chimică modernă, dezvoltată armonic şi cu un potenţial foarte ridicat.

Trecerea de la gazul natural la marea varietate de produse chimice se face în primul rînd prin conversia lui în acetilenă, prin unul din procedeele industriale cunoscute — cracarea în arc electric sau prin oxidare parţială.

S-a împlinit, la 23 aprilie a.c., un an de cînd, pe baza proceselor tehnologice studiate în ţară, s-au obţinut industrial primele tone de acid acetic. Integrarea unei asemenea industrii chimice pornind de la gazul natural ca materie primă este redată în fig. 1.

Produsele finale cele mai importante, atunci cînd se alege linia de dezvoltare gaz natural — acetaldehidă — acid acetic, sînt: acetat de polivinil, alcool polivinilic cu posibilitate de a trece la fibre sintetice de tipul vinilon, şi la acetali.

La baza tuturor acestor produse de larg consum stă acetatul de vinil, care se obţine din acid acetic şi acetilenă.

În această lucrare vom prezenta numai partea privitoare la tehnologia şi proprietăţile acetatului de vinil, urmînd ca într-un alt articol să specificăm domeniile de utilizare şi tehnologiile respective.

Din punct de vedere istoric, obţinerea acetatului de vinil este cunoscută din 1912, dată la care s-a luat primul brevet asupra fabricării lui; dezvoltarea industrială însă este de dată mai recentă, şi anume numai după 1930, cînd s-a trecut la folosirea pe scară mare a polimerilor săi.

La noi în ţară, problema obţinerii acetatului de vinil a fost începută în 1946, în cadrul lucrărilor de valorif carea chimică a gazului natural şi trecută apoi Institutului de Cercetări — actualul ICECHIM — care a dezvoltat lucrările, trecînd la studiile în pilot şi omologînd procesele de fabricaţie. Pe baza acestor procese tehnologice omologate, s-au proiectat de către IPROCHIM instalaţiile industriale ce urmează să intre în funcţiune la începutul anului viitor.

Chimismul reacţiilor de sinteză

Din punct de vedere chimic, acetatul de vinil este esterul acidului acetic cu alcoolul vinilic. Alcoolul vinilic nu este cunoscut în stare liberă şi reprezintă forma enolică, nestabilă, a acetaldehidei; se ştie că, la încercările de a-l obţine, se formează totdeauna acetaldehidă sau oxidul de etilenă; izomerii săi. Pornind de la acetilenă prin reacţia Kucerov, produsul iniţial este alcoolul vinilic, care se izomerizează imediat:

$$CH \equiv CH + HOH \xrightarrow{\text{catalizator Hg}} \underset{\text{alcool vinilic}}{CH_2=CHOH} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \underset{\text{acetaldehidă}}{CH_3-C(=O)-H}$$

Sînt stabili însă o serie de esteri şi eteri, care se obţin prin procedee speciale; astfel, acetatul de vinil care se obţine:

a) pornind de la acetilenă şi acid acetic;

b) de la anhidridă acetică şi acetaldehidă.

Reacţia de formare în cazul cînd se porneşte de la acetilenă şi acid acetic este următoarea:

$$CH \equiv CH + CH_3COOH \longrightarrow CH_2 = CH - OCO - CH_3 + 28{,}3 \text{ cal/mol.}$$

Acetatul de vinil format are tendinţa de a adiţiona încă o moleculă de acid acetic şi a trece în diacetat de etiliden, după reacţia:

$$CH_2 = CH - OCO - CH_3 + CH_3 - COOH \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \begin{matrix} CH-COO \\ CH_3-COO \end{matrix} \Big\rangle CH - CH_3 + 6{,}2 \text{ cal/mol.}$$

Această reacţie este însă mult mai lentă şi este împiedicată prin ridicarea temperaturii.

De dată mai recentă este obţinerea acetatului de vinil din anhidridă acetică şi acetaldehidă, trecînd prin diacetat de etiliden, după reacţia:

$$\begin{matrix} CH_3-CO \\ CH_3-CO \end{matrix} \Big\rangle O + \begin{matrix} O \\ \| \\ H \end{matrix} \Big\rangle C - CH_3 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \begin{matrix} CH_3-COO \\ CH_3-COO \end{matrix} \Big\rangle CH - CH_3$$

$$\begin{matrix} CH_3-COO \\ CH_3-COO \end{matrix} \Big\rangle CH-CH_3 \longrightarrow CH_2=CH-OCO-CH_3 + CH_3COOH$$

Industrial, sinteza acetatului de vinil s-a făcut inițial, în fază lichidă, spre a trece în ultimul timp numai la aplicarea procedeului în fază gazoasă.

Principial, la ambele procedee, procesul decurge astfel:
— reacția are loc în prezență de catalizatori;
— se lucrează cu exces de acetilenă, care se recirculă;
— acetatul de vinil este antrenat cu gazele de reacție.

Temperatura de reacție crește, în perioada finală a vieții catalizatorului, pînă la 240 °C.

Amestecul gazos produs, după ce trece prin preîncălzitorul *3* și cedează o parte din căldură amestecului de reacție, se condensează în răcitoarele cu apă *7* și *8* și în răcitorul cu solă *9*. Condensul — un amestec de acetat de vinil, acid acetic și acetaldehidă — trece la separare și purificare.

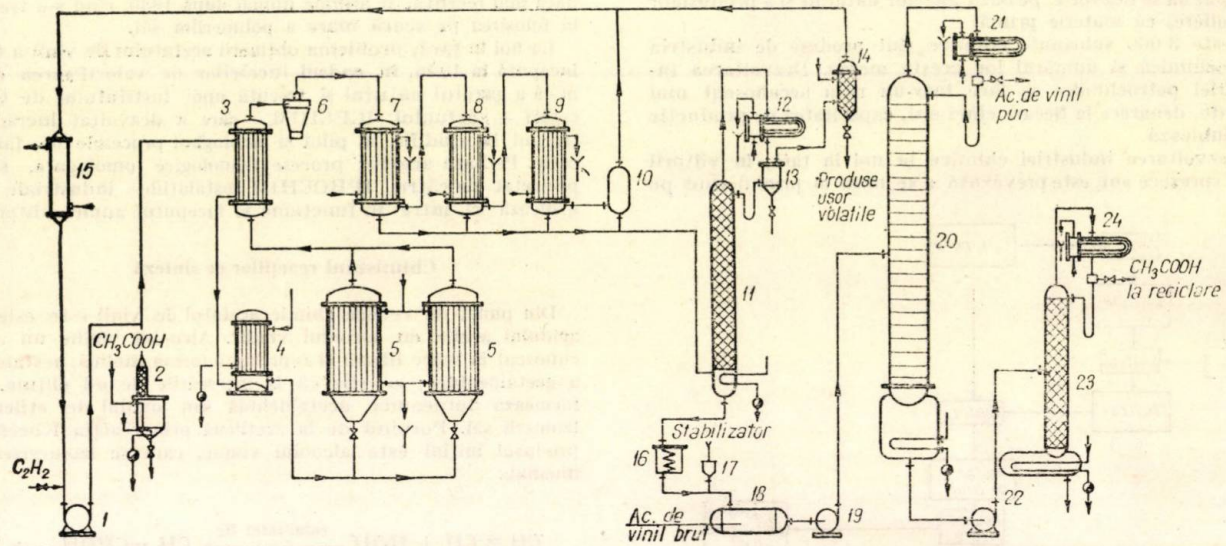


Fig. 2. Schema tehnologică privind fabricarea acetatului de vinil:

1 — suflantă; *2* — evaporator; *3* — preîncălzitor; *4* — supraîncălzitor; *5* — reactor; *6* — ciclon; *7, 8* — răcitor apă; *9* — răcitor solă; *10* — separator faze; *11* — coloană de degazare; *12, 21, 24* — deflegmator; *13* — separator; *14* — turn spălare; *15* — răcitor gaze; *16* — răcitor; *17* — vas de măsură; *18* — rezervor; *19, 22* — pompă; *20* — coloană de distilare acetat de vinil; *23* — coloană de distilare acid acetic.

La procedeul în fază lichidă, catalizatorul este fin dispersat în masa de acid acetic. Acetilena se barbotează în reactor, reacția are loc la temperaturi moderate și acetatul de vinil este antrenat cu acetilena ce părăsește reactorul.

La procedeul în fază gazoasă, amestecul de acetilenă și acid acetic se formează înainte de a intra în reactor, se preîncălzește, se supraîncălzește și se trece apoi peste catalizator, care este în pat fix. Reacția are loc la temperaturi mai ridicate. Se realizează randamente mai mari decît la procedeul în fază lichidă. Excesul de acetilenă, după ce se separă acetatul de vinil din gaze, se recirculă.

Acest procedeu din punct de vedere economic fiind aplicabil pe scară industrială, încît din punct de vedere tehnologic ne vom opri numai asupra lui.

Procedeul de sinteză a acetatului de vinil în fază gazoasă

Fazele principale de obținere a acetatului de vinil din acetilenă și acid acetic, prin acest procedeu, sînt următoarele:
— obținerea amestecului de reacție în raportul dorit;
— sinteza în pat fix de catalizator;
— condensarea și separarea produsului brut;
— distilarea produsului;
— recuperarea acidului acetic.

Fluxul tehnologic se poate urmări din schema din fig. 2.

Acetilena este alimentată în sistem cu ajutorul suflantei *1* și după ce este uscată și eliberată de urmele de apă este amestecată — în raport de 1 : 6 — cu vapori de acid acetic ce vin din evaporatorul *2* (raportul se menține automat).

Amestecul de reacție se preîncălzește în preîncălzitorul *3* și apoi trece în supraîncălzitorul *4*, care este un schimbător de căldură. Din supraîncălzitorul *4*, amestecul iese cu o temperatură de 170—210°C și cu o mică suprapresiune trece într-unul din reactoarele *5*. Reactoarele *5* sînt, din punct de vedere constructiv, similare cu schimbătoarele de căldură, deoarece catalizatorul este în fascicolul tubular, iar printre țevi circulă fluidul purtător de căldură, care preia căldura de reacție. Catalizatorul constă din cărbune activ impregnat cu acetat de zinc.

Excesul de acetilenă, după ce se separă în separatorul *10* de faza lichidă, se recirculează prin suflanta *1*, după o prealabilă uscare, prin răcire în răcitorul *15*.

Amestecul rezultat se introduce în coloana cu umplutură *11*, în care are loc separarea de produși ușor volatili (acetaldehida etc.) care ies prin vîrful coloanei. După răcire în răcitorul deflegmator *12*, produsele lichide se colectează în vasul *13* din care o parte se reîntorc în coloană ca reflux, iar partea gazoasă se spală în turnul de spălare *14*, iar acetilena rămasă se recirculă prin suflanta *1*.

Produsele de la baza coloanei *11* se răcesc în răcitorul *16*, se stabilizează prin stabilizatorul adăugat din vasul de măsurare *17* și se colectează în rezervorul de acetat de vinil brut *18*.

Acetatul de vinil brut din rezervorul *18* este împins cu ajutorul pompei centrifuge *19* în coloana de acetat de vinil *20*. În această coloană se separă la vîrf acetatul de vinil pur, ce se condensează în răcitorul deflegmator *21*, iar produsul rezultat se trimite parțial ca reflux, iar restul la depozit.

La baza coloanei s-a adunat acidul acetic, care este preluat de pompa centrifugă *22* și împins în coloana *23*.

La vîrful coloanei *23* ies vaporii de acid acetic, care sînt condensați în răcitorul deflegmator *24*, iar acidul acetic obținut este returnat în parte în coloană, ca reflux, și restul retrimis la evaporatorul *2* pentru a reintra în circuit.

În schemă nu este arătat sistemul de încălzire a amestecului de reacție în supraîncălzitorul *4* care poate fi făcută cu ulei, cu apă fierbinte sub presiune de 22 at etc.; de asemenea, nu s-a indicat modul de menținere a temperaturii constante în reactoarele *5*. În cazul nostru, se va lucra cu ulei; în acest scop se ia în considerație o instalație de preîncălzire a uleiului la circa 250°C.

Temperatura din supraîncălzitorul *4* variază de la 170 la circa 210°C, după cum catalizatorul este mai mult sau mai puțin activ, adică este proaspăt sau învechit.

Randamentele cu care se lucrează sînt de ordinul 93—97% față de acidul acetic și de 90—94% față de acetilenă.

Raportul cu care se lucrează industrial este de 6 : 1 sau 6,7 : 1, conversia maximă obținîndu-se însă atunci cînd

se lucrează cu 8—10 volume de acetilenă față de un volum de acid acetic.

Din diagramele redate în fig. 3 și 4 rezultă ce influență are asupra conversiei cantitatea relativă de catalizator, precum și variația temperaturii.

Conducerea procesului de fabricație este în funcție de menținerea a o serie de parametri și trebuie să se urmărească ca reacția să se efectueze totdeauna în condiții optime față de situația catalizatorului și a raporturilor celor mai corespunzătoare între componentele din amestec cum, și datele caracteristice ale instalației.

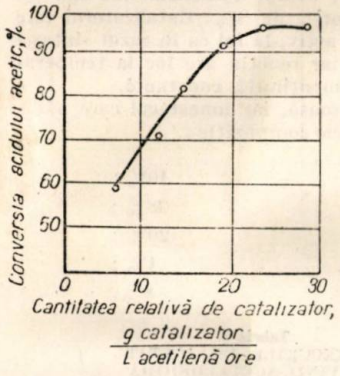


Fig. 3. Variația conversiei acidului acetic în funcție de cantitatea relativă de catalizator, în cazul obținerii acetatului de vinil prin procedeul în fază gazoasă.

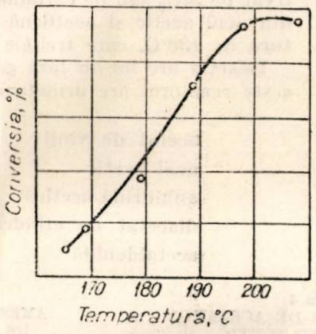


Fig. 4. Influența temperaturii asupra conversiei acidului acetic în cazul obținerii acetatului de vinil prin procedeul în fază gazoasă.

Durata de utilizare a catalizatorului depinde de gradul de puritate al acetilenei, căruia i se impun condiții foarte severe în ceea ce privește conținutul în PH_3 și H_2S. La acetilena obținută din gaz metan, acești componenți nu există, trebuie urmărită însă influența homologilor superiori, care ar putea să provoace polimerizări în porii cărbunelui activ, micșorînd astfel suprafața activă a catalizatorului.

Prepararea catalizatorului diferă de la o țară la alta însă, principial, constă din obținerea unei soluții de acetat de zinc, în care se imersează cărbunele activ, care a fost încălzit timp de o oră la circa 300°C. După un interval de 8—12 ore, se filtrează sau se lasă să se scurgă soluția mamă și cărbunele activ impregnat se usucă, recomandabil prin insuflare de aer cald. Uscarea se face mai întîi la 100°C și apoi temperatura se ridică treptat pînă la 160°C. Creșterea de temperatură nu trebuie să fie mai mare de 20°C, iar durata uscării mai mică de opt ore, pentru fiecare treaptă.

Durata unei încărcături de catalizator este de circa o lună, după care, îmbătrînind, trebuie să fie înlocuit. Se cere o atenție deosebită la conducerea operației.

Consumurile specifice realizate industrial sînt de 0,3—0,33 t acetilenă și de 0,72—0,76 t acid acetic per tona de acetat de vinil (A. V.).

Consumul de energie electrică este de apoximativ 334 kWh/t A.V.

Consumul specific de apă este de 75 m^3/t A.V.

Consumul specific de abur este de 5,6 t/t A.V.

Condițiile de puritate impuse acetilenei din punct de vedere al conținutului de hidrogen fosforat — maximum 0,0001 % și de hidrogen sulfurat — maximum 0,001 %.

Stabilizarea monomerului

Acetatul de vinil polimerizează cu ușurință sub influența luminii și căldurii, încît este necesară stabilizarea lui, prin adăugare de inhibitori.

Prescripțiile industriale prevăd ca să nu se depoziteze mai mult de 24 de ore monomerul fără să se fi adăugat stabilizatori. Adăugarea stabilizatorului începe chiar cu procesul de fabricație, acolo unde acetatul de vinil ar putea rămîne timp mai îndelungat. Se citează, în acest sens, adăugarea de 0,02—0,05 % tiodifenil-amină prin vasul *17* în acetatul de vinil brut ce se colectează în rezervorul *18*.

Pentru depozitare pînă la 2—3 luni, se recomandă folosirea tiodifenilaminei sau a hidrochinonei, însă dacă se prevede depozitarea pe timp îndelungat, se folosesc drept stabilizatori difenilamina cu adaos de rezinat de cupru.

Rezinații metalelor bivalente (Zn, Mg etc.) sînt, de asemenea, stabilizatori dintre cei mai aplicați industrial. Nu se recomandă folosirea sulfului și a compușilor sulfului.

Indicații pentru depozitare și transport

Rezervoarele în care se depozitează acetatul de vinil pot fi confecționate din oțel inoxidabil sau din aluminiu. Indiferent de materialul din care sînt făcute, rezervoarele trebuie să fie perfect curățite de grăsime și bine uscate. Înainte de fiecare reîntrebuințare, rezervoarele trebuie să fie bine spălate cu acetat de etil și după aceea uscate cu toată atenția. La prima utilizare a rezervoarelor sau vagoanelor cisternă, pentru depozitarea acetatului de vinil se va mări cu 30—50 % cantitatea de stabilizator.

Rezervoarele utilizate sînt de 25—50 t fiecare și se păstrează sub o slabă presiune de azot. Expedierea pe calea ferată se face cu vagoane cisternă speciale.

Se recomandă ca depozitele să fie subterane și ferite de lumină.

Proprietățile fizico-chimice ale acetatului de vinil

În general, în literatura de specialitate sînt indicate numai condițiile de puritate și caracteristicile ce se controlează în procesele de fabricație, în scopul de a asigura o bună prelucrare ulterioară.

Aceste caracteristici sînt următoarele:

greutatea specifică, 20/20°C	0,9335—0,9345
temperatura de fierbere, la 700 mm col Hg	71,8—73°C
conținutul de acid acetic, maximum	0,02 %
conținutul de acetaldehidă, maximum	0,05 %
reziduu la distilare, maximum	0,05 %
umiditate, maximum	0,15 %

Într-adevăr, pentru prelucrarea mai departe a acetatului de vinil și în special pentru polimerizare, puritatea produsului este esențială și de importanță deosebită. Efectele impurităților se resimt mai ales atunci cînd se depozitează sau se polimerizează și constau din:

— hidroliza acetatului de vinil la alcool vinilic, prin acțiunea acizilor sau sărurilor alcaline, la depozitare mai îndelungată, sau

— formarea polimerilor inferiori, prin efectul urmelor de inhibitori.

Cunoașterea și a altor caracteristici fizico-chimice este necesară însă atunci cînd se urmărește procesul de fabricație, încît considerăm că redarea lor va completa o lipsă și va folosi tuturor celor ce se vor ocupa, în viitor, de acest produs.

Acetatul de vinil este un lichid incolor, cu miros caracteristic de ester.

Acetatul de vinil de puritate 99,95 % are următoarele caracteristici:

greutatea specifică la 20°C	0,9342;
coeficientul de dilatare liniară	0,00155;
indicele de refracție, n_D	1,3958;
temperatura de fierbere la 760 mm col Hg	72,8;
punct de congelare la	—84°C;
viscozitate la 20°C	0,432 cP;
punct de inflamabilitate	—5°—8°C;
căldura de ardere	4,95 kcal/mol;
căldura de formare	—28,3 cal/mol;
căldura latentă de vaporizare	7,8 cal/mol;
solubilitatea în apă la 20°C	2,5 %;
solubilitatea apei în acetat, la 20°C	0,1 %.

Tabela 1

VARIAȚIA GREUTĂȚII SPECIFICE CU TEMPERATURA

Temperatura, °C	Dc/20	Temperatura, °C	Dc/20
0	0,9568	15	0,9389
5	0,9510	20	0,9342
10	0,9455	25	0,9287

Cu ajutorul ecuațiilor lui Clapeyron, s-au calculat următoarele presiuni de vapori peste punctul de fierbere, care considerăm că sînt, de asemenea, demne de cunoscut (tabela 3).

Tabela 2

TENSIUNEA DE VAPORI A ACETATULUI DE VINIL

Temperatura, °C	Presiunea de vapori, mm col Hg	Temperatura, °C	Presiunea de vapori, mm col Hg	Temperatura, °C	Presiunea de vapori, mm col Hg
—0,15	31,90	27,30	126,90	48,42	317,30
3,65	37,90	28,90	136,80	51,64	351,30
5,23	40,20	31,62	152,40	55,62	410,70
7,80	46,30	32,21	159,00	57,20	439,40
10,70	54,40	33,42	165,30	59,00	469,60
13,15	62,50	36,94	193,30	61,32	509,70
15,93	71,80	38,50	206,90	64,25	567,40
19,15	86,30	40,05	220,70	66,62	617,30
21,07	94,60	42,17	240,70	68,90	666,30
23,05	105,90	44,23	261,50	72,10	743,70
25,30	115,00	46,49	287,20	72,50	760,00

Temperatura critică a fost stabilită la 228,3°C ± 0,5°.

În același scop redăm datele pentru separarea amestecurilor acetat de vinil-acid acetic (tabela 4), iar pentru amestecurile acetat de vinil-acetaldehidă, în tabela 5.

Tabela 3

PRESIUNI DE VAPORI PESTE PUNCTUL DE FIERBERE

Nr. crt.	Temperatura, °C	Presiunea de vapori, mm col Hg	Presiunea de vapori, kg/cm²
1	80	940	1,278
2	110	2 255	3,0659
3	130	3 580	4,731

Tabela 4

AMESTECURILE DE ACETAT DE VINIL-ACID ACETIC

Temperaturile de fierbere ale amestecurilor, °C	Acetat de vinil — în greutate — în fază lichidă, %	Acetat de vinil — în greutate — în fază de vapori, %
73	100,00	100,00
75	91,40	97,50
80	70,00	90,30
90	40,80	73,00
100	21,50	50,00
110	5,60	17,70
115	1,70	6,60
118	0,00	0,00

Tabela 5

AMESTECURILE DE ACETAT DE VINIL-ACETALDEHIDĂ

Temperaturile de fierbere ale amestecurilor, °C	Acetaldehidă — în greutate — în fază lichidă, %	Acetaldehidă — în greutate — în fază de vapori, %
20,80	100,00	100,00
24,50	82,20	96,30
32,00	54,40	87,20
39,50	33,90	76,00
49,00	18,00	57,50
62,60	5,30	22,40
73,00	0,00	0,00

Procedee tehnologice noi

În acest capitol citățm tendința de a se trece la obținerea acetatului de vinil în pat fluidizat, apărînd în acest sens mai multe patente care ar simplifica mult procesul. Ne vom

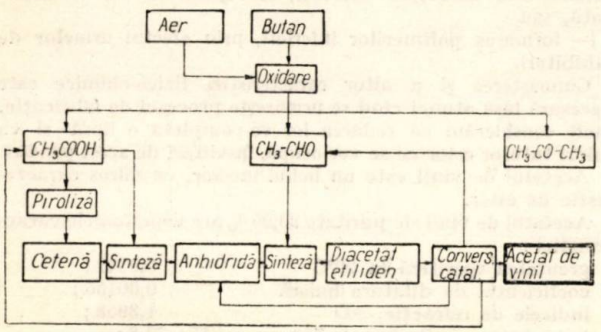


Fig. 5. Obținerea acetatului de vinil din butan.

opri însă aici mai mult asupra procedeului prin care acetatul de vinil se obține din butan, cunoscut sub denumirea de „procedeul Celanese". Acest procedeu este aplicat industrial, de cîțiva ani, la Pampa în Texas.

Redăm, în schema alăturată, etapele intermediare, de unde rezultă că numărul de faze este mai mare decît atunci cînd se pornește de la gaz natural—acetilenă — acetaldehidă — acid acetic.

Trecerea la acetat de vinil se face prin diacetatul de etiliden, conform reacțiilor indicate anterior. Menționăm că, drept catalizator, la obținerea diacetatului de etiliden se folosește clorura ferică, iar la conversia diacetatului de etiliden în acetat de vinil și celelalte produse, se utilizează drept catalizator acidul benzensulfonic, acidul toluensulfonic sau un amestec al acestora, în proporție de 3%. Catalizatorul este fixat pe SiO_2 sau pe cărbune activ, la fel ca în cazul sintezei din acid acetic și acetilenă, iar reacția are loc la temperatura de 136°C, care trebuie menținută constantă.

Reacția are loc în fază gazoasă, iar amestecul care părăsește reactorul are următoarea compoziție:

acetat de vinil	40% ;
acid acetic	28% ;
anhidridă acetică	20% ;
diacetat de etiliden	4% ;
acetaldehidă	8%.

Operația se conduce după raportul dintre anhidrida acetică și diacetat, care trebuie să se mențină la 5 : 1.

Randamentul față de acetaldehidă este de 80%, iar față de anhidrida acetică 88%.

Conversia, la o singură trecere, este de numai 50% , iar produșii secundari se recirculă sau se reutilizează în instalație.

Problema cu privire la posibilitățile viitoare de dezvoltare a acestui procedeu constă în stabilirea prețului acetaldehidei și anhidridei acetice, dacă se pot obține în mod economic.

*

Acetatul de vinil constituie materia primă de bază pentru întreaga serie de polimeri, alcool polivinilic, acetali și fibre sintetice, redate în schema din fig. 1. El este un produs intermediar într-o fabricație integrată și am căutat să redăm atît datele privitoare la tehnologie, cît și unele caracteristici fizico-chimice.

Deoarece, în general, nu se găsesc adunate într-un singur articol și datele privind consumurile specifice, care prezintă interes deosebit atît pentru cercetători, cît și pentru proiectanți, estimări rapide de capacități etc. am inclus și acestea în partea de tehnologie.

UTILIZĂRILE ACETATULUI DE POLIVINIL ÎN EMULSIE, ÎN INDUSTRIA DE CONSTRUCȚII

Ing. Maria Vlădoianu și ing. Const. Costescu

Acetatul de polivinil prezintă adeziune foarte bună pe majoritatea materialelor, ceea ce a dus la o largă utilizare a lui ca liant pentru aglomerarea materialelor fin divizate, ca adeziv pentru asamblarea elementelor componente ale clădirilor, ca peliculogen pentru protejarea și decorarea clădirilor.

În afară de adeziune, acetatul de polivinil se caracterizează, în general, prin rezistență foarte bună la lumină și la intemperii, rezistență la apă și la produse petrolifere și posibilitatea de a face priză la temperatura ambiantă. Alte proprietăți speciale se vor semnala o dată cu prezentarea aplicațiilor.

Pentru majoritatea aplicațiilor din construcții, acetatul de polivinil se folosește sub forma emulsiilor apoase, care în R.P.R. se produc sub denumirea de Vinacet E. Folosirea Vinacetului E, care se obține ca atare din procesul de polimerizare, prezintă avantajul eliminării operațiilor de uscare și dizolvare, a unei amestecări ușoare cu celelalte componente (plastifianți, coloranți, materiale de umplutură etc.) ale amestecului și al unui conținut ridicat de substanță activă combinate cu folosirea ca vehicul a apei care este ieftină, netoxică, neinflamabilă și inodoră. Vinacetul mai prezintă avantajul stabilității la variații de *p*H de la 1 la 9 și la variații de temperatură între 0 și 90°C, cum și a posibilității diluării cu apă în orice proporție. Singurele precauții care trebuie luate la folosirea lui sînt: evitarea înghețului, care uneori duce la coagularea emulsiei și păstrarea în vase etanșe, deoarece prin evaporare se formează o peliculă la suprafață, a cărei îndepărtare reprezintă pierderi de material.

Deoarece aplicațiile în construcții sînt prea numeroase pentru a fi prezentate pe larg în acest articol, vom trece în revistă aplicațiile principale și apoi vom prezenta mai detaliat masele de șpaclu și adezivii pe bază de Vinacet E, elaborați de colectivul nostru.

I. Utilizările generale ale Vinacetului E în industria de construcții

În această parte, vom prezenta materialele în ordinea folosirii lor în construcții.

Singura utilizare al acetatului de polivinil, pe care-l vom nota pe scurt cu Ac. P.V., în elementele structurale este aceea de adaos la mortare și betoane de ciment, pentru a le modifica proprietățile. În tabela 1 s-au prezentat comparativ

Tabela 1

Proprietăți	Mortar de ciment simplu		Mortar de ciment modificat cu 0,2 p Ac.P. V. în emulsie	
	Priză la 50%. U. R.	Priză la 100%. U. R.	Priză la 50%. U. R.	Priză la 100%. U. R.
Tracțiune, kg/cm²	9,6	24	60	10
Alungire, %	0	0	0,27	0,45
Modul tracțiune, kg/cm²	100 000	490 000	150 000	49 000
Compresiune, kg/cm²	70	350	250	105
Deformație, rupere prin compresiune, %	0,5	1,0	2,5	2,0
Contracție, după 28 zile, %	0,06	—	0,5	—
Coeficient de dilatare termică cm/cm × 10^{-6}	11	11	11	11
Pierderi prin abraziune, g	—	1,6	—	0,2

proprietățile mortarelor de ciment simple și modificate cu Ac. P. V. Se observă că mortarele modificate dezvoltă proprietăți optime în atmosferă cu 50% umiditate relativă, deci în atmosferă obișnuită, pe cînd mortarele simple necesită o umiditate de 100%, a cărei realizare pe șantier prezintă dificultăți, în special vara. Rezistența mărită la tracțiune permite folosirea acestor betoane la producerea de conducte și rezervoare, iar rezistența la abraziune le face recomandabile pentru stratul de față la pardoseli, drumuri și terenuri de aterisaj pentru avioane. Calitatea specială o constituie însă aderența ridicată la betonul vechi, care atinge 3,8 t/m², ceea ce permite folosirea lui la repararea șoselelor, a bordurilor de trotuar sau a treptelor de scară. Contracția mărită nu apare decît la eprubete sau piese individuale, dar atunci cînd betonul modificat se toarnă între două blocuri de beton vechi, golul se umple perfect, fără a apare găuri, fisuri sau tensiuni.

Atunci cînd sînt folosite pentru hidrofugarea clădirilor, atît peliculele de vopsea, cît și tencuielile din masă de șpaclu, prezintă o proprietate caracteristică, și anume impermeabilitate la apă și permeabilitate la aer și vapori de apă. Această proprietate, datorită alcoolului polivinilic folosit ca emugator pentru Vinacetul E, asigură protejarea suprafețelor respective contra apei de ploaie și permite răsuflarea suprafeței pe vreme bună. Dacă amintim adeziunea excelentă pe care o prezintă aceste produse pe toate suprafețele care se pot întîlni în construcții (beton, cărămidă, tencuială, lemn, oțel etc.), posibilitatea de colorare nelimitată, stabilitatea la lumină. eroziune și îngheț, precum și faptul că, după uscare, suprafețele pot fi spălate cu apă și săpun sau cu benzină, rezultă clar rolul lor în protejarea și decorarea suprafețelor interioare și exterioare ale clădirilor. La acestea se mai adaugă posibilitatea de realizare a suprafețelor variind de la semi-lucios la mat și cu motive decorative în relief, ceea ce face ca produsele pe bază de Vinacet E să fie folosite și pentru finisarea tapetelor de hîrtie, pentru a le face rezistente la spălare.

Cantitatea cea mai mare de Vinacet E se folosește pentru realizarea pardoselilor din masă de șpaclu și a adezivilor pentru celelalte tipuri de pardoseli, care se vor prezenta mai departe. Tot ca adeziv trebuie să menționăm folosirea Vinacetului E pentru asamblarea pe șantier a elementelor de tîmplărie sau pentru confecționarea mobilierului; în acest scop se consumă în unele țări peste 20% din producția de Ac. P. V. Masele de șpaclu se folosesc și pentru umplerea rosturilor de la uși și ferestre, realizînd o etanșare invizibilă mai eficace decît șnururile textile folosite curent.

În R.D.G. s-au pus la punct stratificate din țesături de sticlă și emulsie de Ac. P.V. folosite pentru acoperirea clădirilor; în Č.S.R. se produc materiale cu aspect de dantelă, foarte ieftine, care se folosesc ca perdele, din fibre textile cardate și lipite cu emulsie de Ac. P. V. Lipsa de spațiu ne împiedică să continuăm această trecere în revistă a aplicațiilor Vinacetului E în industria de construcții.

II. Pardoselile din masă de șpaclu pe bază de Vinacet E

Pardoselile trebuie să asigure o suprafață netedă, pe care se umblă ușor, cu rezistență bună la uzură și cu aspect plăcut. În afară de aceasta, în trecut pardoseala trebuia să asigure izolarea termică și izolarea contra umidității exterioare, ceea ce impunea realizarea unei pardoseli groase, de cîțiva centimetri, dintr-un material cu conductivitate termică redusă, de obicei lemn, completată cu un strat hidrofug. Prin apariția caselor cu un număr mare de etaje, izolarea contra umidității exterioare s-a restrîns la pardoselile pivnițelor, iar prin introducerea încălzirii centrale și rolul de izolație termică s-a limitat, de asemenea, la pardoseala pivniței sau a parterului către pivnița neîncălzită. În același timp, prin introducerea planșeelor de beton armat cu grosime mică apare necesitatea protejării acestuia contra infiltrațiilor de apă din încăperi și a locatarilor de la etajul inferior contra zgomotelor de pași. Protecția fonică se asigură de obicei printr-un strat de pîslă minerală sau, mai recent, de pudretă de cauciuc (pulbere de cauciuc vulcanizat, obținută prin măcinarea anvelopelor auto uzate), așezat între planșeul de beton și o dală de beton flotantă. Prin aceasta s-a creat calea introducerii pardoselilor din materiale plastice, care îndeplinesc toate aceste funcțiuni în grosimi mici, deci ieftine. În străinătate s-a creat denumirea de „acoperire de pardoseli" pentru aceste materiale.

Primele pardoseli de acest fel au fost cele de linoleum, apoi au apărut cele de cauciuc, urmate în perioada 1935 —1940 de acelea de clorură de polivinil (C.P.V.) şi în 1945 — 1950 de acelea din masă de şpaclu pe bază de Ac.P.V. Se numeşte masă de şpaclu pentru pardoseli o pastă formată prin amestecarea unei emulsii de polimer cu materiale de umplutură, pigmenţi şi coloranţi şi avînd o consistenţă care permite aplicarea ei cu un şpaclu, mistrie etc. Pardoseala se realizează din două sau trei compoziţii de paste, care diferă prin proporţia dintre componente şi prin granulaţia materialului de umplutură. În tabela 2 sînt prezentate compoziţiile informative ale celor trei tipuri de paste, atît pentru masele de şpaclu rigide, cît şi pentru cele elastice. Realizarea pastelor respective se rezumă la amestecarea componentelor într-un malaxor tip Werner-Pfleiderer sau chiar într-o betonieră. Pastele pentru stratul de faţă se rafinează, trecîndu-se printr-un valţ de frecat vopsele. Aceasta face ca preţul pastelor să fie foarte scăzut în comparţie cu al covoarelor de C.P.V. sau de cauciuc. (Se folosesc aşa-numitele cauciucuri inverse cu mult stiren şi puţină butadienă, deoarece prezintă o rezistenţă mecanică şi la oxidare mai bună decît cauciucurile normale). Acestea sînt obţinute prin polimerizare în emulsie, la fel cu Vinacetul, dar trebuie precipitate, spălate şi uscate înainte de a se amesteca cu celelalte componente într-un malaxor tip Werner-Pfleiderer sau altul similar.

Tabela 2

COMPOZIŢIA MASELOR DE ŞPACLU

Nr. crt.	Material	Stratul de bază	Strat intermediar		Strat de faţă	
			rigid	elastic	rigid	elastic
1	Vinacet E*%	18	25	—	55	—
2	Vinacet EP**), %	—	—	43	—	53
3	Nisip 0,2—1 mm, %	81	—	—	—	—
4	Nisip 0,06—0,15 mm, %	—	70	—	—	—
5	Nisip < 0,06 mm, %	—	—	—	32,7	32
7	Cretă < 0,06 mm, %	—	—	—	4,0	4,0
7	TiO_2 < 0,06/mm, %	—	—	—	4,0	4,0
8	Pudretă cauciuc < 0,4 mm, %	—	—	48,5	—	—
9	Colorant	—	—	—	0,3	0,3
10	Apă	1 (+9)***)	5 (+12,5)	8,5 (+21,5)	4,0 (+27,5)	4,1 (+26,5)

*) Vinacet E cu un conţinut de polimer de 50%.
**) Vinacet E cu 50% plastifiant şi 50% solide.
***) Cifra din paranteză reprezintă apa conţinută în emulsie.

Prelucrarea propriu-zisă începe prin gelifierea şi omogenizarea pe un valţ încălzit, urmată de formarea prin calandrare. La pardoselile de calitate superioară, se formează două sau trei foi cu compoziţii diferite, la fel ca la pastele de şpaclu, care se dublează apoi prin trecere la calandru. Costul acestor 5 sau 6 operaţii măreşte foarte mult preţul covoarelor de C.P.V. sau cauciuc în comparaţie cu pastele de şpaclu.

În 1957, urmînd exemplul institutelor de cercetări ale Academiei de Arhitectură din U.R.S.S. şi ale celor din R.D.G., s-a studiat la ICECHIM producerea pardoselilor rigide din masă de şpaclu, iar în anul 1958 s-au cercetat cele elastice, folosind pudretă de cauciuc care reprezintă valorificarea unui deşeu inutilizabil (anvelope uzate). Ultimul tip reprezintă o rezolvare originală care, pe lîngă o rezistenţă la uzură ameliorată (tabela 3) şi o suprafaţă care reduce oboseala la mers, prezintă şi un anumit grad de izolare fonică a zgomotelor de paşi. În cazul cînd rezultatele practice le vor confirma pe cele obţinute în laborator, aceasta va permite simplificarea pardoselilor prin eliminarea dalei flotante şi a materialului de izolare fonică.

În tabelele 3 şi 4 sînt prezentate proprietăţile celor două tipuri de pardoseli din masă de şpaclu pe bază de Vinacet, în comparaţie cu celelalte tipuri de pardoseli pe bază de polimeri produse în R.P.R., şi anume — C.P.V. şi lignolit (lignolitul este un covor din cauciuc şi făină de lemn, produs de Combinatul de cauciuc M.I.B.C.). Cele trei tipuri de pardoseli din polimeri vinilici prezintă rezistenţe la abraziune superioare celor din lignolit sau lemn. În ceea ce priveşte duritatea, s-au prezentat două cazuri extreme deoarece, prin combinarea umpluturii minerale cu pudretă în diferite proporţii, se poate obţine orice duritate intermediară. Datorită pudretei, pardoseala elastică prezintă o suplete asemănătoare celei de cauciuc. Datorită grosimii reduse, pardoselile pe bază de polimeri necesită o suprafaţă suport foarte plană. În general, această suprafaţă se realizează prin aplicarea unei şape din mortar de ciment. În comparaţie cu pardoselile din C.P.V. sau din cauciuc, care nu se pot aplica decît la 28 de zile de la aceea a şapei de beton, masa de şpaclu se poate aplica după 4—5 zile de la aplicarea şapei cînd conţinutul de apă din beton a scăzut sub 10%. În cazul cînd acest timp este prea lung, se poate aplica un strat de bază din masă de şpaclu de 5 mm, care este suficient în majoritatea cazurilor şi care, după 24 de ore, este suficient de uscat pentru a se aplica pardoseala propriu-zisă. Stratul de bază din masă de şpaclu poate servi ca suport şi pentru covoarele de C.P.V. sau cauciuc.

Pardoseala propriu-zisă constă din 1—2 straturi de egalizare şi trei sau patru straturi de faţă. Aplicarea acestor cinci straturi necesită 0,4 ore-om/m² şi durata de aplicare variază de la 40 ore (cînd temperatura din încăpere este peste 25°C şi se lucrează în trei ture) pînă la 5 zile (temperatura 20°C, o singură tură) fiind în medie de trei zile. Durata de trei zile se compară favorabil cu aceea pentru covoarele de C. P. V. dacă ţinem seama de repaosul de 24 ore pentru detensionarea covorului şi de faptul că, după aplicare, sînt necesare 24 de ore de uscare înainte de a se da în circulaţie sau cu aceea pentru lignolit, unde mai apar intermediar 48 de ore pentru două straturi de amorsare cu soluţie de bitum-cauciuc.

Faţă de celelalte pardoseli din polimeri sintetici, pardoselile din masă de şpaclu prezintă avantajul realizării unei suprafeţe unitare pe întreg palierul, fără nici un rost de îmbinare, ceea ce împiedică acumularea prafului, respectiv a microbilor. Această proprietate este preţioasă în special în spitale şi în încăperi unde se prepară medicamente sau substanţe foarte pure (filaturile de fibre sintetice). De asemenea, pardoselile din masă de şpaclu nu permit acumularea sarcinilor electrice statice produse prin frecare şi deci nu se formează descărcări electrice care sînt foarte periculoase în camerele unde se manipulează substanţe organice în stare fin divizată, solvenţi inflamabili sau explozivi. Desigur că şi în încăperile obişnuite lipsa rosturilor şi a sarcinilor electrostatice permit o întreţinere mai uşoară a condiţiilor igienice.

Tabela 3

COMPARAŢIE ÎNTRE REZISTENTELE LA UZURĂ ALE MATERIALELOR PENTRU PARDOSELI

Material	Greutate specifică, g/cm³	Rezistenţă la uzură, aparat Enger	
		1 000 rot, mm grosime	2 000 rot, mm grosime
C.P.V. produs Dermatina	1,5—1,7	0,1	0,13—0,16
Vinacet dur	1,9	0,12	0,18
Vinacet elastic	1,9	—	0,13
Cauciuc (lignolit)	1,1 —1,35	—	0,32—0,40
Lemn de fag	0,63—0,74	0,17	0,31
Lemn de brad	0,43—0,50	0,19	0,38

Tabela 4

Material	Duritate, kg/cm²	Reacţie elastică, %	Amprenta remanentă poansonare, mm × 10^{-2}	Supleţea, mm	Absorbţie apă, mg/cm²
C.P.V. produs Dermatina	1,8 —2	36—41	10—25	4,5—5	0,38— 0,40
Vinacet elastic	0,94—1,2	32—37	10—15	5—6,5	20—24
Vinacet dur	6,0 —6,4	41—58	7—8	3,5—4	10,5—11,2
Cauciuc (lignolit)	0,61—0,90	70—75	40—50	6,5	1,3— 1,5
Norma franceză	> 2	> 35	< 20	< 4	< 20

Pe măsură ce se vor realiza şi în R.P.R. aparate pentru aplicarea mecanizată a masei de şpaclu, manopera de insta-

lare se va putea reduce apreciabil, devenind mai mică decît la celelalte pardoseli din polimeri.

În cazul cînd se dorește schimbarea culorii, nu este necesar să se înlocuiască întreaga pardoseală, ca la celelalte tipuri, ci este suficient să se aplice două straturi de pastă de față, cu o grosime totală sub 0,5 mm.

În concluzie, pardoselile din masă de șpaclu prezintă numeroase avantaje față de pardoselile clasice de lemn sau celelalte tipuri de pardoseli pe bază de polimeri, iar prin faptul că folosește cantități reduse de polimer (în medie sub 30% din greutatea pardoselii) eliminînd numeroase faze de fabricație (precipitare, uscare, calandrare etc.) este singura pardoseală pe bază de polimeri care costă mai puțin decît parchetul de stejar.

III. Adezivi pentru industria de construcții pe bază de Vinacet E

După cum s-a arătat în prima parte a acestei lucrări Vinacetul E are numeroase utilizări ca adeziv. În acest capitol vom prezenta o serie de adezivi studiați în 1958 din seria Adevin. După cum se vede din tabela 6, toți acești adezivi sînt constituiți dintr-un amestec de Vinacet E și material de umplutură. S-a ajuns la acest tip de adezivi pe considerentul că rezistența liniei de lipire variază invers proporțional cu grosimea stratului de polimer. Deoarece suprafețele materialelor de construcție nu sînt plane, apar variații de grosime locale în planul de lipire. Singura modalitate de a micșora grosimea stratului de polimer uniform este aceea de a folosi un material de umplutură fin, care să se repartizeze omogen. În acest mod, grosimea stratului de polimer este egală cu distanța dintre particule. Acest lucru s-a verificat în practică, deoarece, indiferent de natura și forma materialului de umplutură, rezultate optime se obțin atunci cînd volumul polimerului din amestec corespunde la 0,8 — 1,2 din volumul de goluri din materialul de umplutură.

În practică se folosește limita inferioară sau superioară, după cum este necesar un timp de asamblare și de priză mai lung sau mai scurt. În afară de proporția dintre polimer și materialul de umplutură, comportarea Adevinului în timpul depozitării și aplicării este determinată și de conținutul de apă.

Tipul NC de Adevin conține umplutură minerală (nisip și carbonat de calciu) și este destinat lipirilor de diverse materiale pe beton.

Tabela 5

GROSIMEA STRATURILOR DE MASĂ PE ȘPACLU ÎN FUNCȚIE DE DESTINAȚIA ÎNCĂPERII*)

Nr. crt.	Destinația încăperii	Stratul de egalizare grosime, mm	Stratul de față grosime, mm
1	Camera de locuit	0,5	0,5 — 0,7
2	Birouri, încăperi cu circulație intensă	0,5	0,7 — 1,0
3	Încăperi industriale cu circulație de cărucioare	0,5	1,0 — 1,2

*) Norme germane

Tabela 6

CARACTERISTICILE PRINCIPALELOR TIPURI DE ADEVIN

Tip Adevin	Vinacet E	Adevin			
	Conținut polimer, %	Conținut polimer, %	Conținut umplutură, %	Conținut total de solide, %	Greutate specifică, g/cm³
NC 20/40	20	12	40	52	1,33 — 1,345
NC 30/30	30	21	30	51	1,59
NC 30/40	30	18	40	58	1,62
NC 40/50	40	20	50	70	1,60
L 30/10	30	21	10	31	1,15
A 40/40	40	24	40	64	1,48

Astfel, în tabela 7 sînt prezentate rezultatele obținute la lipirea plăcilor fibrolemnoase (P.F.L.) poroase pe beton și condițiile de lucru. În general, toate tipurile de Adevin din tabela 6 permit un timp de asamblare mai mare de 30 de minute. (S-a numit timp de asamblare perioada dintre aplicarea adezivului și suprapunerea pieselor ce trebuie asamblate prin lipire). Timpul de priză (timpul scurs din momentul asamblării pînă cînd lipitura atinge rezistența maximă) variază proporțional cu conținutul total de solide și cu posibilitatea de îndepărtare a apei. Astfel, Adevinul NC 30/40 nu se poate folosi pentru lipirea pe beton simplu, deoarece acesta absorbe apa și adezivul se usucă înainte de a se putea realiza asamblarea, pe cînd atunci cînd betonul este acoperit cu masă de șpaclu (în toate eceste experiențe s-a folosit masă de șpaclu de egalizare) se realizează un timp de priză scurt. La Adevinul 20/40 se realizează în bune condiții lipirea pe betonul simplu, pe cînd la acela acoperit cu masă de șpaclu, timpul de priză este prea lung. Acest factor este și mai critic la lipirea covorului de C.P.V. cu suport textil, unde eliminarea apei nu se poate produce decît prin difuziune în stratul de beton. În cazul aplicării pe beton acoperit cu masă de șpaclu, după 16 ore se atinge abia o rezistență de 0,25 kg/cm lățime, pe cînd rezistența finală este de ordinul 3,5 kg/cm.

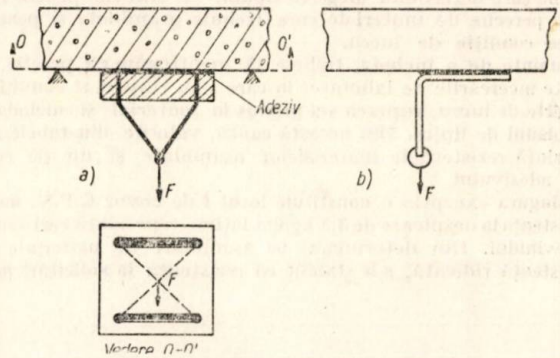


Fig. 1. Determinarea rezistenței la deslipire: *a* — elemente rigide; *b* — elemente flexibile.

Menționăm că determinarea rezistenței la deslipire pentru materialele rigide s-a făcut prin solicitări perpendiculare pe planul de lipire în sistemul reprezentat schematic în fig. 1 *a*.

Tabela 7

Strat suport	Epruveta	Adevin		Timp de priză, h	Rezistența la deslipire, kg/cm²
		Tipul	Cantitatea, kg/cm²		
Plăci P.F.L. dure	Plăci P.F.L. poroase	L 30/10	1,2	2,5	0,4 — 0,6
Beton	Plăci P.F.L. poroase	NC 30/40	2,4	—	0,4 — 0,6
Beton + masă de șpaclu	Plăci P.F.L. poroase	NC 30/40	1,1	2,0	0,4 — 0,6
Beton	Plăci P.F.L. poroase	NC 20/40	1,6	—	0,3
Beton + masă de șpaclu	Plăci P.F.L. poroase	NC 20/40	0,8	6,0	0,4 — 0,6
Beton	Parchet	NC 40/50	1,0	—	>1*)
Oțel	Ampora	A 40/40	0,6	2,0	0,7
Oțel	Spume U F**)	A 40/40	0,7	2,0	1,4

*) Nu s-a dispus de o forță mai mare de 25 kgf.
**) Spumă de polimeri de uree-formaldehidă modificată cu fenol-formaldehidă.

Pentru covorul de C.V.P. flexibil, s-a folosit aranjamentul din fig. 1 *b*, realizîndu-se o deslipire prin despicare, ale cărei rezultate se raportează la lățimea epruvetei.

În sfîrșit, conținutul de solide al emulsiei determină consistența adezivului. Astfel, pentru lipirea lamelor de parchet (unde uneori adezivul se aplică pe lama care înainte de asamblare se întoarce cu stratul de adeziv în jos) este necesar un produs mai consistent de tipul NC 40/50. La fel, pentru fixarea plăcilor de Ampora pe pereți (suprafețe verticale), deoarece la folosirea unui adeziv cu consistență mai redusă, apare pericolul scurgerii lui înainte de asamblare. Tot în acest scop s-a folosit ca material de umplutură azbestul cu greutate specifică mai redusă și cu structură de fibră, care contribuie la creșterea consistenței. În afară de aceasta, el conferă Adevinului A 40/40 rezistență bună la ardere.

În sfîrșit, pentru lipirea plăcilor P.F.L. dure pe plăci P.F.L. poroase, în scopul obținerii plăcilor „duplex" folosite ca pardoseli, se recomandă Adevinul L 30/10. S-a considerat necesar să se înlocuiască umplutura minerală cu făină de lemn, deoarece plăcile duplex se taie cu scule pentru lemn, care se

deteriorează dacă vin în contact cu substanțe abrazive ca nisipul de cuarț conținut în Adevinii NC.

Trebuie să menționăm că în cazul materialelor foarte higroscopice, cum sînt plăcile P.F.L. poroase, timpul de asamblare scade foarte mult. În cazul cînd este necesar un timp de asamblare mai mare, se recomandă închiderea suprafețelor poroase prin aplicarea unui strat subțire de Vinacet E sau de Adevin și, după uscarea lui, care durează 15—20 min, suprafața devine mai etanșă și se poate proceda la lipirea normală.

Prin exemplele de mai sus considerăm că am indicat criteriile care determină alegerea tipului de Adevin pentru fiecare pereche de materiale care trebuie asamblate și pentru orice condiție de lucru.

Înainte de a încheia, trebuie să menționăm că, practic, la toate încercările de laborator în care s-au respectat condițiile corecte de lucru, ruperea s-a produs în material și niciodată în planul de lipire. Din această cauză, valorile din tabele reprezintă rezistențele materialelor asamblate și nu pe cele ale adezivului.

Singura excepție o constituie lotul *b* de covor C.P.V. unde rezistența la despicare de 3,5 kg/cm lățime reprezintă rezistența Adevinului. Din determinări pe asamblări de materiale cu rezistență ridicată, s-a stabilit că rezistența la solicitări perpendiculare pe planul de lipire a Adevinilor depășește 1,500 kg/cm².

În concluzie, familia de adezivi de tip Adevin permite asamblarea unei game largi de materiale de construcție, între care intră și sticla, cu condiția ca cel puțin unul dintre materialele lipite să aibă porozitate suficientă pentru a permite îndepărtarea apei folosite ca vehicul. Prin folosirea condițiilor corecte de lucru, se obțin rezistențe ale lipiturii, superioare rezistenței materialului de lipit.

Concluzii

În prezenta lucrare s-au indicat principalele aplicații ale Vinacetului E în industria de construcții și s-au arătat rezultatele obținute cu pardoselile rigide și elastice din masă de șpaclu pe bază de Vinacet E, precum și cu adezivi din clasa Adevin NC, A și L.

Importanța acestor produse pentru țara noastră rezultă și mai clar dacă vom arăta că acetatul de vinil se obține din acetilenă și acid acetic, care la rîndul lor se produc din gaze naturale, deci că dispunem de o bază largă de materie primă și la un preț de revenire mai redus ca în alte țări.

PRELUCRAREA MASELOR PLASTICE

Ing. Gh. Robovici

Printre industriile care s-au dezvoltat într-un ritm deosebit de pronunțat în ultimele decenii se numără și industria maselor plastice.

Prin mase plastice se înțeleg materialele în a căror compoziție intră rășini naturale sau sintetice, materiale de umplutură, plastifianți, stabilizatori, lubrifianți, coloranți și alte ingrediente destinate ușurării procesului de prelucrare sau pentru a conferi anumite proprietăți produselor obținute din mase plastice.

O caracteristică a maselor plastice este capacitatea lor de a lua o formă determinată, ca urmare a unor deformări plastice produse sub acțiunea temperaturii și presiunilor înalte.

Rășinile naturale se utilizează rar în industria maselor plastice, deoarece se găsesc în natură în cantități limitate și sînt relativ scumpe, în timp ce rășinile sintetice au căpătat utilizări din ce în ce mai multe și variate, în raport cu proprietățile lor, numărul acestora crescînd pe măsura progreselor realizate în știință și tehnică.

Pe lîngă rășina utilizată, caracteristicile fizico-mecanice ale obiectelor din mase plastice sînt determinate de natura ingredientelor ce intră în constituția lor, de proporția dintre ele, de tehnologia aplicată la pregătirea masei de presare și de procedeul de prelucrare folosit. Astfel, rășina fenol-formaldehidică poate da — cu diferite materiale de umplutură, ca de exemplu făină de lemn, deșeuri textile, deșeuri de hîrtie fibre de azbest, mică, fibre și țesături de sticlă etc. — mase plastice cu caracteristici deosebite, repectiv cu utilizări pentru scopuri diferite.

Celelalte materiale auxiliare care intră în componența maselor plastice au, de asemenea, un rol important în ceea ce privește proprietățile maselor plastice. Astfel, plastifianții micșorează rigiditatea și fragilitatea maselor plastice, îmbunătățesc laminarea și presarea maselor, cum și proprietățile tehnologice și de exploatare ale produselor.

Prelucrarea maselor plastice termorigide

Masele plastice termoreactive se prezintă, în general, sub formă de praf, care se pastilează în mașini speciale (fig. 1), sub formă de tablete, de mărimi variabile, în raport cu dimensiunile obiectelor în care urmează a fi transformate. Tabletele sînt încălzite timp limitat, la temperatura de circa 110°C în etuve încălzite electric, cu raze infraroșii sau — de preferință — cu curenți de înaltă frecvență (fig. 2). Tabletele calde se introduc în forme (matrițe) avînd un profil determinat și care sînt încălzite cu abur sau electric, la o temperatură ce variază între 140 și 300°C, în raport cu natura materialului plastic ce se prelucrează. Asupra acestuia se exercită, după introducerea lui în matriță, presiuni de 150 — 600 kg/cm², cu ajutorul unui poanson (fig. 3).

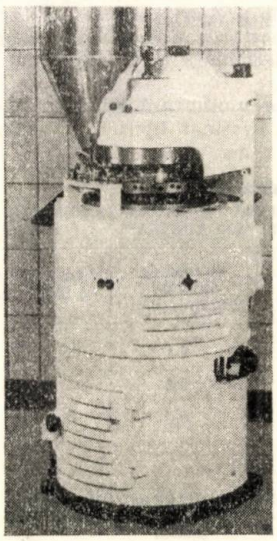


Fig. 1. Mașină pentru tabletarea maselor plastice termorigide.

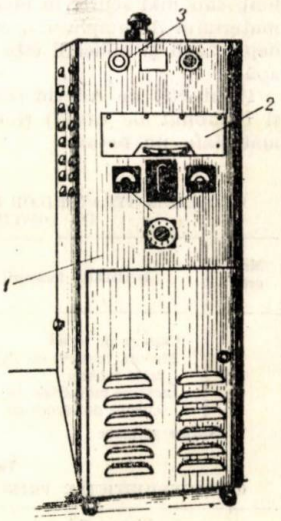


Fig. 2. Vedere de ansamblu a unei etuve pentru preîncălzirea tabletelor de mase plastice cu curenți de înaltă frecvență: *1* — carcasa; *2* — cameră de preîncălzire cu electrozi; *3* — lămpi de semnalizare; *4* — ampermetru de control.

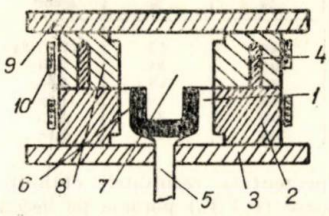


Fig. 3. Formă de presare pentru mase plastice termorigide: *1* — matrița; *2* — portmatrița; *3* — placă de fixare; *4* — tija de ghidaj; *5* — aruncător; *6* — obiectul presat; *7* — poanson; *8* — portmatrița superioară; *9* — placă de fixare superioară; *10* — rezistență electrică pentru încălzire.

Obiectele din mase plastice termorigide pot fi formate prin compresiune directă, prin transfer şi, mai rar, prin extrudere. Cea mai utilizată metodă este aceea prin compresiune directă.

Formarea materialelor termorigide prin compresiune se realizează cu ajutorul unor prese puternice, de 20 — 3 000 t şi chiar mai mult, cele de tonaj mic fiind acţionate manual

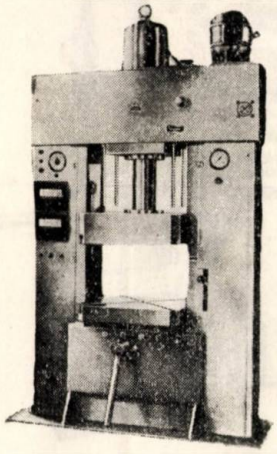


Fig. 4. Presă hidraulică cu cadru pentru presarea maselor plastice termorigide.

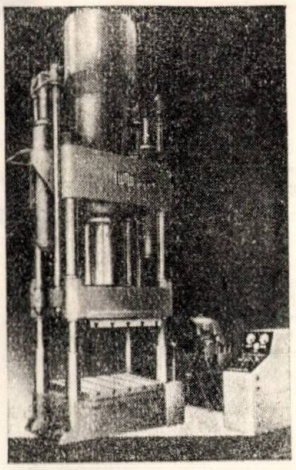


Fig. 5. Presă hidraulică cu coloane pentru presarea maselor plastice termorigide.

sau mecanic, iar cele de tonaj mai mare, hidraulic. Pentru tonaje mai mici, se utilizează prese cu cadru (fig. 4), iar pentru tonaje mai mari, prese cu coloane (fig. 5).

Presele pentru presare prin transfer sînt caracterizate prin prezenţa a doi cilindri şi a două pistoane de lucru. Unul din pistoane închide matriţa, iar celălalt transferă masa de presare din camera de încărcare în matriţă. Aceste prese pot fi prese cu presiune de sus în jos — la care cilindrul şi pistonul pentru închiderea matriţei se află aşezate în partea de sus — şi prese cu presiunea de jos în sus, la care cilindrul şi pistonul pentru închiderea matriţei sînt aşezate la partea de jos a presei. În fig. 6 se reprezintă o presă hidraulică prin transfer, cu presiune de sus, cu acţionare individuală. Sub acţiunea căldurii şi a presiunii, masa plastică trece, la început, din stare solidă în stare fluidă, luînd forma matriţei, după care — în urma proceselor de policondensare care au loc şi care îi modifică structura într-o reţea tridimensională — se întăreşte, luînd forma matriţei. După întărirea materialului, se deschide matriţa şi se scoate încă cald obiectul presat. În fig. 7 sînt reprezentate trei faze ale operaţiei de presare prin transfer: *a*) introducerea masei de presare în matriţă; *b*) închiderea matriţei şi *c*) transferul materialului devenit fluid din camera de încărcare, în matriţă. Durata de încălzire a materialului în matriţă (coacerea) depinde de grosimea pereţilor obiectului respectiv şi este de 30 — 90 s pentru 1 mm grosime a peretelui.

Praful de mase plastice termorigide se poate prelucra şi nepastilat şi fără preîncălzire, însă cu rezultate mai puţin favorabile în ceea ce priveşte calitatea produselor obţinute şi productivitatea, respectiv rentabilitatea instalaţiei.

Prin tabletarea materialului se realizează:

a) dozarea precisă, automată şi în timp foarte scurt, evitîndu-se pierderile de material care ar avea loc prin măsurarea volumetrică;

b) se micşorează volumul camerelor de încărcare ale matriţelor, deoarece praful de presare ocupă un volum mai mic, în urma comprimării;

c) se micşorează cantitatea de aer înglobată între particulele prafului de presare, scurtîndu-se astfel timpul de evacuare a aerului din matriţă;

d) se reduce cantitatea de umiditate absorbită de materialul de presare şi formarea de bule în masa materialului

Bachelita textilă nu se pastilează, fiind introdusă ca atare în matriţe. Datorită preîncălzirii tabletelor se realizează:

a) o încălzire uniformă în toată masa materialului de presare, reducîndu-se timpul de şedere în matriţă şi obţinîndu-se produse de calitate superioară;

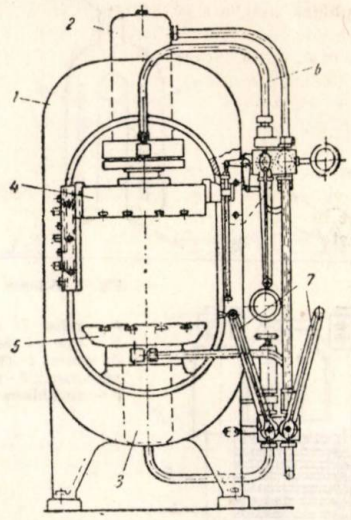


Fig. 6. Presă hidraulică pentru presarea maselor plastice termorigide prin transfer: *1* — cadru; *2* — cilindrul de lucru superior; *3* — cilindrul de lucru inferior; *4* — masă superioară; *5* — masă inferioară; *6* — conductă; *7* — pîrghii de comandă.

b) materialul introdus la cald (preîncălzit) în matriţă necesită mai puţin timp pentru a atinge temperatura la care au loc procesele chimice de transformare, decît în cazul materialului introdus la rece. Datorită acestui fapt, se măreşte productivitatea preselor şi deci rentabilitatea întreprinderilor prelucrătoare de mase plastice.

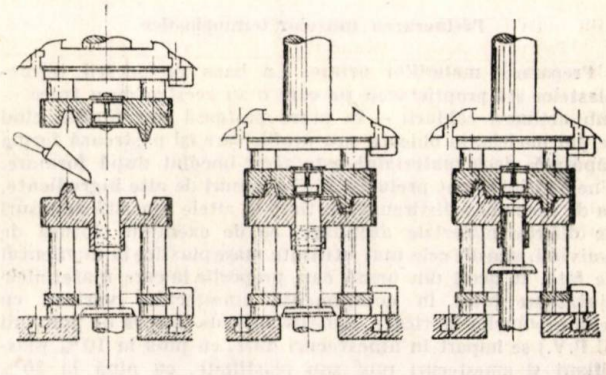


Fig. 7. Trei faze ale procesului de presare prin transfer a maselor plastice termorigide:
a — introducerea masei de presare în matriţă; *b* — închiderea matriţei şi fluidificarea masei de presare; *c* — transferul materialului din camera de încărcare în matriţă.

Din mase plastice termorigide — în mod curent, din fenoşi aminoplaste — se pot fabrica prin procedeele descrise mai sus următoarele produse:

— Piese industriale, ca de exemplu: carcase de radio şi televiziune, carcase pentru difuzoare radiofonice, lagăre din bachelită textilă, tablouri de bord, volane şi lustre pentru autovehicule, ambalaje şi buşoane pentru medicamente etc.

— Produse de utilizare curentă, ca de exemplu: pahare, ceşti, farfurii, săpuniere, etui-uri pentru periuţe de dinţi, piepteni etc.

Răşinile termoreactive în stare de soluţie se folosesc la impregnarea (în instalaţii speciale) hîrtiei, a pînzei, a cartonului, a placajului, care, fiind apoi presate la cald, sînt transformate în produse avînd o mare rezistenţă meca-

nică şi proprietăţi dielectrice deosebite, utilizate în mod curent în industria electrotehnică, ca de exemplu produsele textolit, pertinax, micalex etc. În fig. 8 se reprezintă schema de fabricare a produselor laminate, iar în fig. 9, o presă cu etaje.

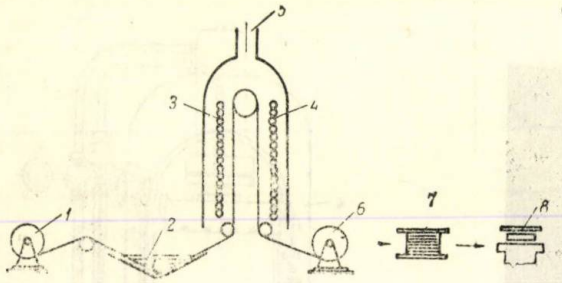


Fig. 8. Schema de fabricare a produselor laminate:
1 – rulou de hîrtie sau ţesătură textilă; *2* – baie cu răşină în soluţie; *3* – cameră de uscare; *4* – elemente de încălzire; *5* – spre ventilator; *6* – rulou cu material impregnat; *7* – asamblarea straturilor; *8* – presă cu etaje.

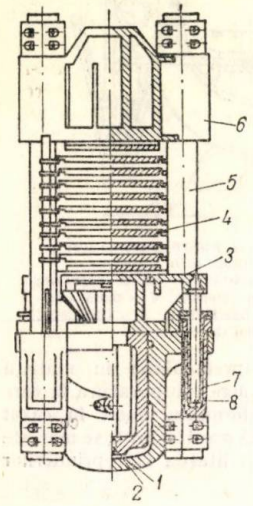


Fig. 9. O presă hidraulică cu 10 plăci în etaje, pentru presarea foilor şi a plăcilor din materiale în straturi:
1 – cilindrul de lucru; *2* – pistonul de lucru; *3* – masă mobilă; *4* – plăci; *5* – coloana de ghidare; *6* – masă fixă; *7* – cilindrul auxiliar; *8* – pistonul auxiliar.

Prelucrarea maselor termoplastice

Prepararea materiilor prime. La baza prelucrării termoplastelor stă proprietatea pe care o au acestea de a trece – sub acţiunea căldurii – în stare pastoasă sau fluidă, cînd se pot modela, în obiecte sau profile care îşi păstrează forma căpătată, dacă materialul este răcit imediat după formare. Unele răşini se pot prelucra fără adaosuri de alte ingrediente, ca de exemplu polistirenul, în timp ce altele necesită adaosuri de diferite materiale auxiliare, ca de exemplu clorura de polivinil, una din cele mai utilizate mase plastice în momentul de faţă. În acest din urmă caz, proporţia în care materialele ajutătoare intră în componenţa amestecului variază cu felul produselor fabricate. Amestecurile de clorură de polivinil (C.P.V.) se împart în amestecuri dure, cu pînă la 10% plastifiant şi amestecuri moi sau plastifiate, cu pînă la 30% plastifiant. Materialele auxiliare care se adaugă prafului de clorură de polivinil, în general, sînt următoarele, pe grupe de produse:

Stabilizatori, plastifianţi, lubrifianţi, coloranţi şi – uneori – şi material de umplutură.

În ceea ce priveşte natura şi denumirile lor comerciale, este de menţionat că în prezent există o gamă întreagă de astfel de produse, putîndu-se face diferite combinaţii între produsele din aceeaşi categorie. Astfel, în loc de un singur plastifiant, se pot utiliza doi sau mai mulţi plastifianţi, care pot fi în stare lichidă sau sub formă solidă (ceruri sintetice).

Praful de clorură de polivinil se amestecă cu ingredientele menţionate, potrivit reţetei respective, în malaxoare cu braţe de tip Werner-Pfleiderer (fig. 10) sau în malaxoare de tip Fluidmischer (fig. 11) în care componenţii se amestecă un anumit timp, la rece, iar uneori la cald (cu ajutorul apei calde sau a uleiului din mantaua malaxorului) după care amestecul se trece în maşini de frămîntat Ko-Knettere (fig. 12) în care materialul este omogenizat, plastifiat, presat şi evacuat sub formă de fire sau de bandă, care se taie cu ajutorul unui cuţit mobil în granule de formă cilindrică sau pătrată.

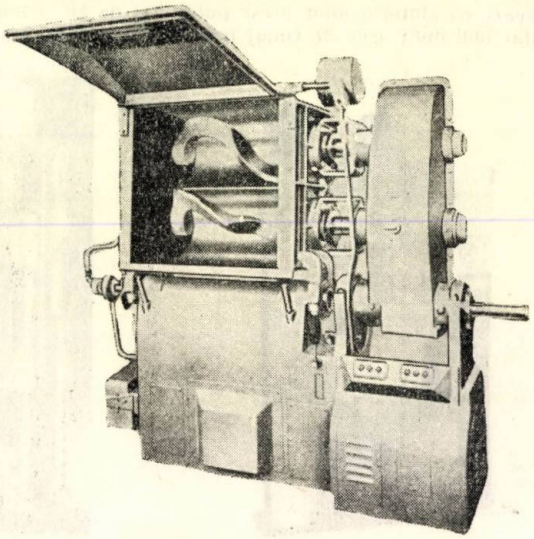


Fig. 10. Malaxor cu braţe pentru amestecarea termoplastelor cu ingredientele respective.

În loc de Ko-Knettere se pot folosi valţuri cu fricţiune (fig. 19).

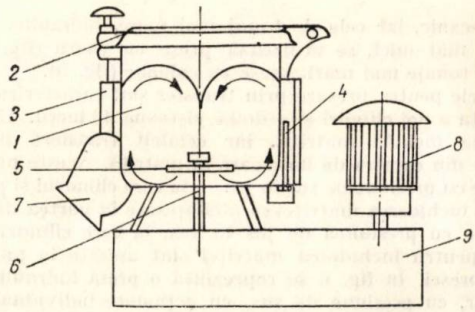


Fig. 11. Malaxor tip Fluidmischer, pentru amestecarea termoplastelor cu ingrediente.

Granulele constituie un produs intermediar, ele fiind mai departe prelucrate în produse finite.

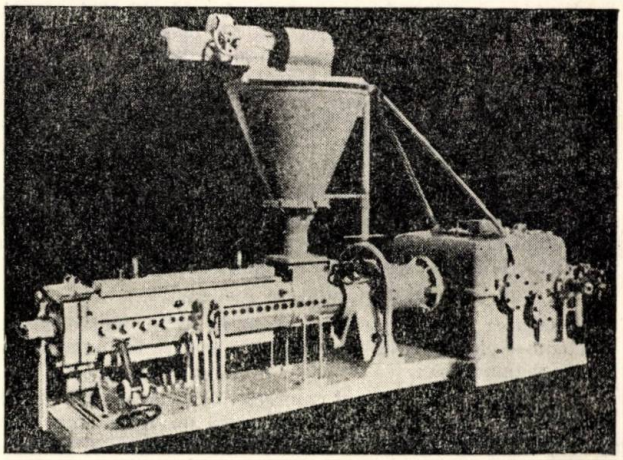


Fig. 12. Ko-Knetter pentru plastifierea, omogenizarea şi extruderea materialelor plastice.

În mod analog, însă fără ingrediente – adică prin granulare – are loc şi prelucrarea altor materii prime termoplastice, ca de exemplu polietilena, polistirenul etc.

Utilajele cu care se prelucrează rășinile termoplastice sînt foarte variate și depind de scopul căruia îi este destinat produsul finit.

Pe grupe de produse finite, prelucrarea termoplastelor — potrivit tehnologiei celei mai recente, aplicate în industria prelucrătoare a acestor mase plastice — se efectuează prin una din următoarele metode:

1. *Prelucrarea prin injecție.* Termoplastele sub formă de granule sînt introduse în pîlnia de alimentare (*4*) a

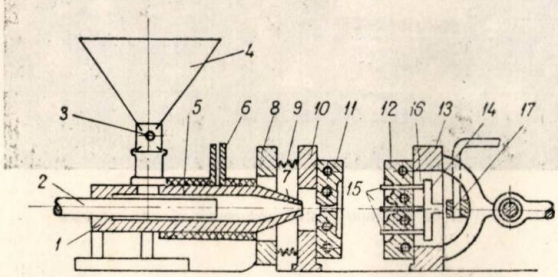


Fig. 13. Schema de principiu a unei mașini de presare prin injecție, pentru mase termoplastice:
1 — cilindru de presare; *2* — piston de presare; *3* — dozator; *4* — pîlnie de alimentare pentru material; *5* — rezistențe electrice pentru încălzire; *6* — teaca termoregulatorului; *7* — duza; *8* — suport; *9* — arcurile; *10, 13* — plăci mobile; *11* — poanson; *12* — matriță; *14* — traversă; *15* — aruncător; *16* — arc; *17* — sprijin.

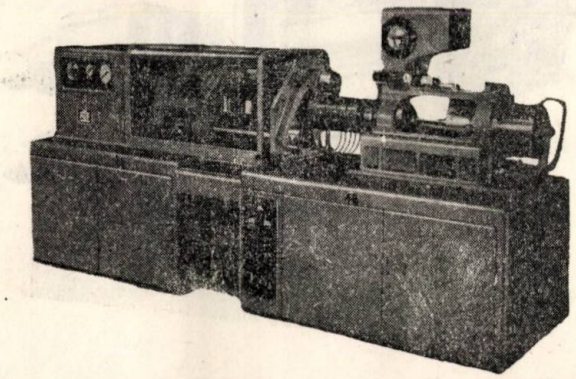


Fig. 14. Mașină de injecție modernă pentru termoplaste.

mașinei de injecție (fig. 13), din care cad într-un dozator *3*, iar apoi mai departe în cilindrul de presare *1* încălzit cu ajutorul rezistențelor electrice *5*. Sub acțiunea căldurii, materialul trece în stare fluidă fiind împins apoi de pistonul de presare *2* care-l injectează sub presiune, printr-o duză *7* în matrița închisă *12*.

Matrița fiind răcită cu apă, care circulă prin canale practicate în pereții ei, are o temperatură mai joasă decît materialul de presare, din care cauză acesta se întărește repede și se scoate ușor din matriță, după deschiderea acesteia.

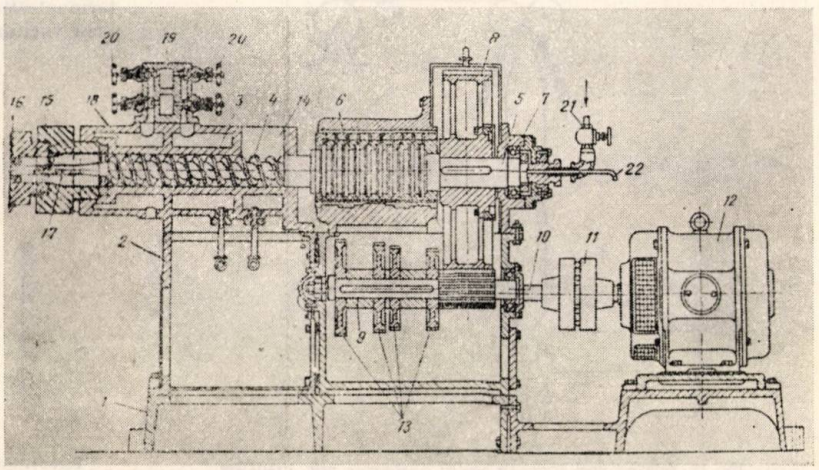


Fig. 15. Mașină de extrudere pentru termoplaste:
1, 2 — batiu; *3* — cilindru; *4, 5* — șnec; *6, 7* — lagăre; *8* — pinion de antrenare; *9, 10* — axe; *11* — mufă de cuplare; *12* — motor electric; *13* — roți dințate; *14* — pîlnie de alimentare cu material plastic; *15* — cap; *16* — duză *17* — dorn; *18* — rezistențe electrice pentru încălzire.

Mașinile de injecție moderne au procesul tehnologic complet automatizat pe un ciclu de operații, care are o durată foarte scurtă, fapt ce conduce la o înaltă productivitate a mașinilor de injecție. Ele pot produce obiecte pînă la greutatea de circa 10 kg. În fig. 14 este reprezentată o mașină de injecție modernă. Matrițele mașinilor de injecție pot avea unul sau mai multe locașuri, în ultimul caz putîndu-se produce mai multe obiecte la o presare. Alimentarea locașurilor se face prin mai multe canale care comunică cu canalul principal.

Produsele obținute prin injecție au suprafețele foarte netede și necesită o finisare foarte redusă.

Prin injecție se pot produce obiecte cu forme foarte variate, avînd utilizări felurite, ca de exemplu: găleți, ligheane, cești, farfurii, săpuniere, untiere, linguriță, diferite ambalaje, articole industriale etc. Cu mașini de injecție speciale se pot fabrica fitinguri (coturi mufe) pentru țevi.

2. *Prelucrarea prin extrudere.* Extruderea este operația prin care materialul plastic este transformat în profile, ca de exemplu: țevi, bare de profile diferite, foi etc. Această operație se realizează la prese cu șurub fără sfîrșit (fig. 15). Granulele de material plastic sînt introduse în mod continuu în pîlnia de alimentare *14* a mașinii de extrudere, de unde cade în cilindrul *3* încălzit cu ajutorul unor rezistențe electrice *18*. În cilindru se învîrtește un șnec puternic *4*. Sub acțiunea căldurii, materialul încălzit electric devine fluid, fiind împins de șnecul *4* în exterior, printr-o duză încălzită electric avînd o formă determinată *16*, care-i imprimă o anumită secțiune. Profilul astfel format, și care iese cald din mașină, este răcit cu apă într-o baie, sau cu aer prin suflare, pentru a se întări și a-și păstra forma respectivă.

Foarte adesea, materialul este supus unei întinderi, el fiind antrenat de niște role, care au o viteză mai mare decît viteza cu care materialul părăsește mașina de extrudere, și în urmă este tăiat la lungimea dorită.

Prin extrudere se obțin din materiale termoplastice produse industriale foarte felurite, ca: țevi și furtunuri flexibile, pentru transportul apei și al produselor lichide cu caracter corosiv (acizi, alcalii etc.), tuburi Bergmann și Panzer, bare de profile diferite, dale pentru pardoseli și placarea pereților, foi pentru articole de marochinărie, benzi, folii din care se confecționează impermeabile, saci și alte ambalaje, flacoane de forme și capacități diferite etc. Benzile se obțin trecînd materialul prin duze avînd lățimea foii respective.

Tot cu ajutorul mașinilor de extrudere se acoperă cablurile electrice cu un strat izolant din material plastic (fig. 16).

În fig. 17 este arătată o mașină de extrudere modernă, iar în fig. 18 este reprezentată schematic o instalație pentru producerea foliilor prin extrudere și suflare. În acest din urmă caz, materialul iese din extruder sub formă de tub, fiind suflat în interior cu un curent puternic de aer, care produce o mărire importantă a diametrului tubului, micșorîndu-i totodată și grosimea peretelui, care devine foarte subțire și flexibil.

În exterior, tubul este răcit cu un curent de aer, printr-o coroană circulară. Mai departe, tubul este prins și antrenat sub formă de bandă dublă de niște role, luînd forma de sul (bobină).

3. *Prelucrarea foliilor de clorură de polivinil plastifiată.* Amestecul de C.P.V. cu circa 25% plastifiant se prepară prin malaxare în modul arătat mai sus, după care este trecut

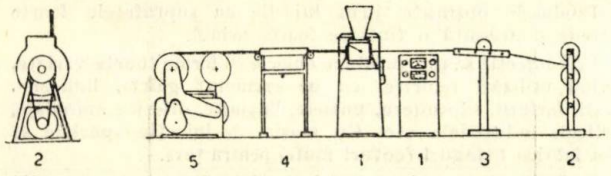


Fig. 16. Schema unei instalații pentru izolarea cablurilor electrice cu material termoplastic :
1 – extruder și aparat electric; *2* – bobină cu sîrmă neizolată; *3* – redresor și contmetru; *4* – baie de răcire; *5* – rolă cu sîrmă izolată.

pe valțuri cu fricțiune (fig. 19) sau într-un Ko-Knetter unde este frămîntat, omogenizat și plastifiat la temperatura de circa 160°C. Plăcile de material rezultate în urma operației de văl-

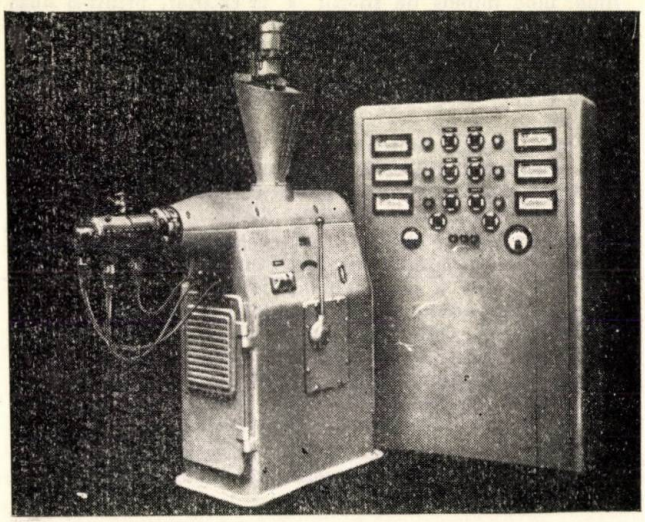


Fig. 17. Mașină de extrudere modernă și dulapul cu aparatura electrică respectivă.

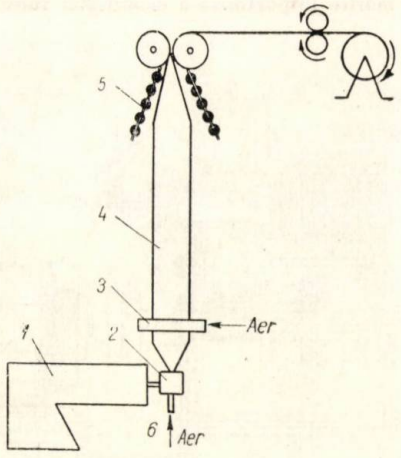


Fig. 18. Schema unei instalații pentru producerea prin extrudere și suflare a foilor suflate de termoplaste :
1 – mașină de extrudere; *2* – duză; *3* – coroană pentru suflarea aerului pentru răcirea materialului; *4* – tub subțire; *5* – role pentru dirijarea tubului; *6* – introducerea aerului în interiorul tubului.

țuire sînt înfășurate sub formă de suluri (păpuși) și trecute la un calandru (fig. 20), încălzit cu abur, la temperatura de 180°C, cu ajutorul căruia sînt tansformate în folii cu grosimea dorită și uniformă. Grosimea foliilor se realizează prin reglarea distanței dintre sulurile (cilindrii) calandrului.

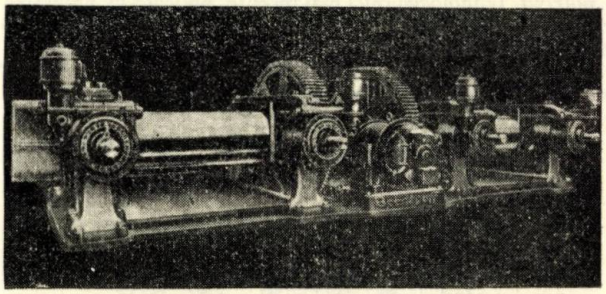


Fig. 19. Valț cu fricțiune pentru prelucrarea maselor plastice.

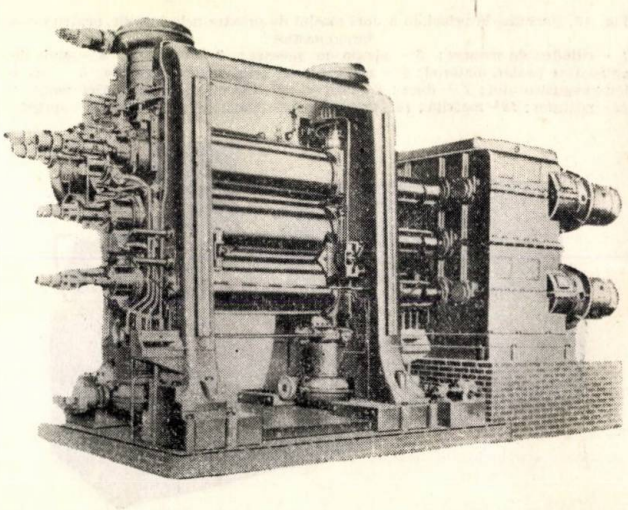


Fig. 20. Calandru pentru prelucrarea în foi a materialelor plastice.

4. *Prelucrarea foilor de termoplaste prin vacuum.* Produsele cu pereți subțiri și de dimensiuni mari, din materiale termoplastice în foi, se fabrică folosind metoda de modelare prin vacuum. Principiul prelucrării prin vacuum este urmă-

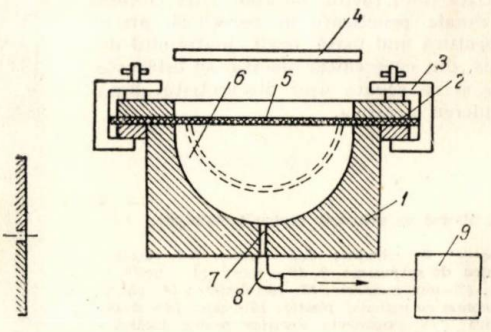


Fig. 21. Schema unei instalații pentru prelucrarea prin vacuum a foilor de termoplaste :
1 – cameră de vacuum; *2* – cadru pentru fixarea foii de material plastic; *3* – dispozitiv de fixare; *4* – cadru cu rezistențele electrice pentru încălzire; *5* – foaia de material plastic; *6* – forma; *7* – orificiu pentru scoaterea aerului; *8* – conductă; *9* – pompă de vid.

torul : foile de termoplaste sînt încălzite pînă la temperatura de înmuiere a materialului, în mod uniform și timp scurt,

cu ajutorul razelor infraroşii sau cu rezistenţe electrice. Apoi sub acţiunea vacuumului, foaia din material plastic se mulează pe suprafaţa unei matriţe aşezate în interiorul maşinii, luînd forma acesteia. În urmă, se înlătură vacuumul,

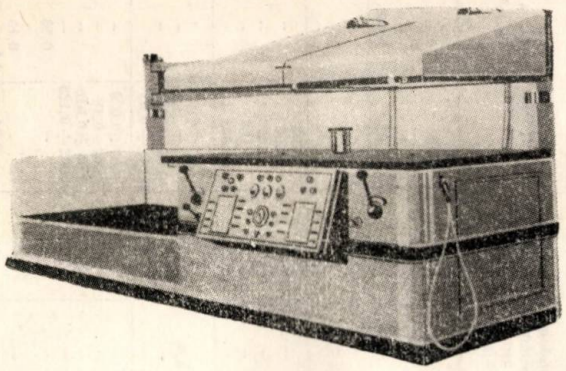


Fig. 22. Maşină modernă pentru prelucrarea prin vacuum a foilor de termoplaste.

se scoate obiectul în afară şi se răceşte într-un curent de aer rece dirijat pe suprafaţa sa. În fig. 21 este arătată schematic o instalaţie pentru prelucrarea prin vacuum, iar în fig. 22 este arătată schematic o maşină modernă de prelucrare la vacuum.

Industria prelucrării maselor plastice în R. P. R.

În ţara noastră, industria pentru prelucrarea maselor plastice era reprezentată, în trecut, de cîteva ateliere mici, şi aceasta numai pentru mase plastice termorigide. Începînd din anul 1948, au luat fiinţă la mai multe întreprinderi din ţară secţii pentru prelucrarea maselor plastice termorigide — în special a feno- şi aminoplastelor —, iar la fabrica „Bucureşti" o secţie pentru prelucrarea termoplastelor, dotată cu utilaje din cele mai moderne. Pe lîngă această fabrică, care se dezvoltă continuu, industria prelucrătoare de mase plastice din ţara noastră ia un avînt din ce în ce mai mare, datorită faptului că în curînd vor intra în funcţiune mai multe uzine care vor fabrica cantităţi importante de materii prime pentru industria maselor plastice. Introducerea în practică a articolelor industriale şi de utilizare curentă din mase plastice are o influenţă deosebită, atît din punct de vedere constructiv, cît şi din punct de vedere economic pentru ţara noastră. Prin înlocuirea multor articole confecţionate din metale, cu articole executate din mase plastice, se economisesc cantităţi importante de metale şi, datorită greutăţii specifice reduse a materialelor plastice, se reduce în mod apreciabil greutatea construcţiilor sau a obiectelor respective.

POROPLASTE PE BAZĂ DE POLISTIREN

O. F. Solomon, N. Sabo şi M. Beratlief
Laboratorul de chimia şi tehnologia compuşilor macromoleculari al Institutului Politehnic Bucureşti

Compuşii macromoleculari sintetici poroşi au proprietăţi mult superioare celor naturali. Este suficient să se compare numai greutatea specifică a unor poroplastice sintetice cu greutatea specifică a plutei, pentru a se constata superioritatea poroplastelor, fără a se mai lua în consideraţie posibilităţile de colectare. Dar compuşii macromoleculari sintetici poroşi deţin în afară de rezistenţă mecanică, capacitate de izolare termică, fonică şi electrică, capacitate de plutire, şi o serie de alte proprietăţi deosebite, ca de exemplu : rezistenţă faţă de acţiunea apei, a agenţilor chimici, a mediilor agresive, a agenţilor atmosferici, a microorganismelor, fapt care a făcut ca utilizarea acestora să fie deosebit de variată.

În momentul de faţă, poroplastele se folosesc cu precădere în construcţii, electrotehnică, avio-construcţii, construcţii navale şi auto, căi ferate, industria chimică etc. Dar, nu numai în sectoarele tehnice menţionate se pot realiza cu ajutorul acestor produse izolări termice, fonice, electrice, amortizări şi decorări în condiţii cu totul excepţionale ca randament, ci şi în foarte multe alte domenii.

Dezvoltarea impetuoasă a producţiei de mase plastice, elastomeri şi fibre sintetice poroase a fost stimulată, în special, de necesităţile impuse de industria aero-navală, ca şi de tehnica frigului scăzut, care foloseşte pe scară largă materiale şi produse nemetalice rigide şi poroase.

Dacă se analizează greutatea specifică a poroplastelor în comparaţie cu cea a plutei care are 0,2—0,35 g/cm^3, se constată că acestea sînt cu mult mai uşoare.

Masele plastice şi elastomerii umpluţi cu gaze cunoscuţi pînă în prezent pot fi împărţiţi în mai multe grupe :

1. Mase plastice şi elastomeri celulari.

2. Mase plastice şi elastomeri poroşi (poroplaste, poroelaste).

3. Mase plastice cu structură în fagure etc.

4. Materiale fibroase umplute cu gaze.

Compuşii macromoleculari celulari sînt formaţi din masa polimerului respectiv în care se dispersează un gaz, ca de exemplu : N_2, CO_2, NH_3, aer, gaze nobile etc. În general, aceşti compuşi au porii izolaţi.

Compuşii macromoleculari celulari se deosebesc de cei poroşi prin structura lor. Astfel, poroplastele rigide sau elastice deţin neapărat o structură formată din pori regulaţi sau cavităţi umplute cu gaze, care comunică între ele, din care cauză aceste materiale sînt permeabile atît pentru gaze, cît şi pentru apă. Multe asemenea materiale sînt folosite drept bureţi.

Se pot obţine nu numai structuri microporoase, ci şi structuri în formă de fagure. În acest caz, cavităţile se succed cu o regularitate deosebită şi traversează întreaga masă a materialului, într-o anumită direcţie.

Din fig. 1 se poate vedea reprezentarea unei structuri de acest tip.

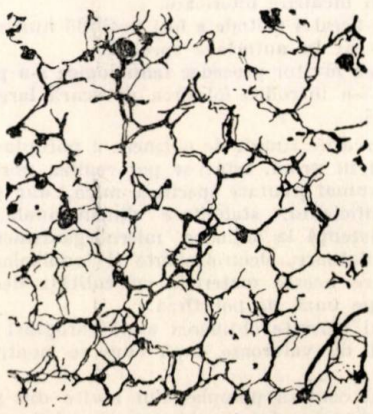


Fig. 1. Structură în formă de fagure.

Un timp, utilizarea industrială a acestor poroplaste a fost limitată, datorită proprietăţilor fizico-mecanice scăzute ale acestora.

În ultimul timp, proprietățile poroplastelor pe bază de uree-formaldehidă au fost ameliorate prin adăugarea de polivinil-acetali, poliacrilonitrili, polimetaacrilonitrili sau compuși fenol-formaldehidici [1].

În anul 1945, apare lucrarea deosebit de valoroasă semnată de A. A. Berlin, Rijkov, Sobolevschi, în care se indică obținerea de poroplaste din compuși fenol-formaldehidici, folosind coagularea amestecului de polimer și porofor în prezența unui electrolit pe o umplutură de natură organică. Masa astfel obținută se usucă și se expandează în forme [2]. Se indică și posibilitatea modificării metodei prin dizolvarea polimerului într-un solvent ușor volatil care să creeze ulterior o structură celulară după evaporare.

Nu mai puțin interesante sînt lucrările care se ocupă cu obținerea poroplastelor compușilor fenol-formaldehidici utilizînd drept metode înspumarea din soluții apoase sau topituri în care au fost înglobați porofori organici sau anorganici, lichide cu puncte de fierbere coborîte sau gaze inerte, ca de exemplu : CO_2, N_2 etc. În alte lucrări sînt descrise posibilitățile de obținere a poroplastelor pe bază de compuși gliptalici [1], amestecuri de poliesteri cu diverși polimeri [1], poliuretani [3], policlorură de vinil plastifiată sau neplastifiată [1], polistiren [1].

Pentru obținerea poroplastelor se folosesc în mod curent substanțe chimice de natură organică sau anorganică care pot da prin descompunere cantități mari de gaze, contribuind astfel la realizarea structurii poroase în masa polimerului. Asemenea substanțe au fost denumite porofori.

Patentele publicate între anii 1937—1941 conțin date referitoare la utilizarea în special a poroforilor de natură anorganică, substanțe ce se pot descompune termic cu punere în libertate de CO_2, NH_3 [2].

De asemenea, unele patente se referă la folosirea substanțelor ușor volatile pentru realizarea aceluiași scop.

În unele lucrări cercetătorii sovietici A. A. Berlin, Moiseev, Abel și Sobolevschi urmăresc determinarea condițiilor de utilizare a poroforilor anorganici. În aceste lucrări se ajunge la o rezolvare destul de elegantă a problemei diferenței dintre temperatura de descompunere a poroforului anorganic și a intervalului de curgere a polimerului, precum și a problemei obținerii diverselor calități de poroplast numai prin variația compoziției inițiale obținîndu-se structuri compacte și uniforme.

Primele încercări legate de problemele procesului de expandare încep între anii 1934—1935. De altfel, între anii 1935—1937 se obțin și primele patente [4].

Una dintre metodele de expandare constă în presarea unui amestec mecanic de polimer și porofor în matrițe ermetice. Expandarea are loc ulterior la o temperatură de 40—60°C în vid. Această metodă a fost folosită pentru polistiren și policlorură de vinil.

Cele mai recente metode de expandare pentru polimerizate constau în saturarea cu gaze inerte, sub presiune, a topiturii de polimer și încălzire ulterioară.

Realizarea acestei metode a fost posibilă numai la presiuni de 300—400 at în autoclave speciale.

Desăvîrșirea multor procedee tehnologice s-a putut realiza atunci cînd s-a introdus folosirea pe scară largă a poroforilor organici.

De la încercările timide de obținere a poroplastelor făcute cu mulți ani în urmă, astăzi se pot realiza poroplaste care posedă nu numai greutate specifică mică, dar și rezistență mecanică suficientă, stabilitate dimensională, rezistență chimică, rezistență la acțiunea microorganismelor, proprietăți termoizolatoare, electroizolante și fonoizolatoare.

Unul dintre aceste materiale cu calități deosebite este poroplastul pe bază de polistiren.

Polistirenul permite obținerea unui poroplast cu proprietăți deosebit de valoroase, după cum se poate vedea din tabela 1.

Polistirenul conferă poroplastului multe din proprietățile sale, ca de exemplu: inerție chimică, absorbție mică de apă, constantă dielectrică excepțională etc. [5].

Denumirile comerciale ale poroplastului pe bază de polistiren sînt diferite, ca de exemplu : PSI, PSII, PSIII, PSIV pentru produsele sovietice, styropor, pentru produsele germane, styrofoam pentru produsele americane.

Tabela 1

DATE REFERITOARE LA PROPRIETĂȚILE DIFERITELOR POROPLASTE

Denumirea poroplastului	Coeficient de transmitere a căldurii, kcal/m h°C	Stabilitate termică după Martens, °C	Rezilienta, kg cm/cm²	Rezistență la compresiune, kg/cm²	Rezistență la tracțiune, kg/cm²	Modul de elasticitate	Rezistivitate superficială, Ω	Rezistivitate volumetrică, Ω cm	Tensiune de străpungere, kV/mm	Tangenta unghiului de pierderi la 10^5 Hz	Greutate specifică, g/cm³		
PS I U.R.S.S.	0,33	60—70	1,1	20	21,1		10^{12}	10^{13}	2,7	$1,2 \cdot 10^{-3}$	0,6	0,1	0,2
PS II U.R.S.S.	0,045	60—70	1,7	22,2	36,6	820	10^{12}	10^{13}	5,6	$0,6 \cdot 10^{-3}$	—	0,2	—
PS III U.R.S.S.													
PS IV U.R.S.S.	0,035	70	0,94	7	14,2	448	—	—	—	$1 \cdot 10^{-3}$	0,03	0,06	—
Styropor german	—	65	0,3—0,7	1,1—1,4	—	—	—	—	—	—	0,2	0,1	—
Styropor german	—	65	0,4—0,7	7—12	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Styropor german	—	65	0,4—0,6	8—11	—	—	—	—	—	—	—	—	0,2
Styrofoam S.U.A.	0,031	89	—	1,8—2,8	—	—	—	—	—	—	0,02	—	—
Styrofoam S.U.A.	—	—	—	1,3	3,1	—	—	—	—	—	0,03	—	—
Styrofoam S.U.A.	—	—	—	9,8	8,8	—	—	—	—	—	0,073	—	—
Styrofoam S.U.A.	—	—	—	7,3	5,3	—	—	—	—	—	0,061	—	—
PCV I U.R.S.S.	0,046 pînă la 60° C		1,9	13,9	38,8	—	—	—	—	—	—	—	0,2
PCV III U.R.S.S.	0,047 „ „ 40° C		6	7,8	27,5	—	$0,7 \cdot 10^{12}$	10^{13}	3,9	$16,6 \cdot 10^{-3}$	—	—	0,2
PCV S.U.A. plastifiat	—	—	—	2,89—8,5	0—10	—	—	—	—	—	0,05 ÷ 0,013	—	—
PCV S.U.A. neplastifiat	—	—	—	1,1—4,4	5,7—18,3	—	—	—	—	—	0,011 ÷ 0,05		
Copolimer stiren acrilonitril S.U.A.	—	—	—	1—5,4	5,7—13,9	—	—	—	—	—	0,07 ÷ 0,026	—	—
Polivinil-formal S.U.A.	—	—	—	5—12	15—24	—	—	—	—	—	0,097 ÷ 0,48	—	—
Polizocianat S.U.A.	—	—	—	3—18	10—18	—	—	—	—	—	0,06 ÷ 0,018	—	—
Acetil celuloză	—	—	—	9,2—16,9	15,8—17,2	—	—	—	—	—	0,083 ÷ 0,123	—	—
Polimeti metacrilat	—	—	—	20	22	—	—	—	—	—	—	0,16	—
Fenolformaldehidă	0,83	—	—										
Aminoplast	—	—	0,03—0,22	4,2—4,8	—	—	—	—	—	—	—	0,15	—
Ebonită	—	—	—	—	16—31	—	—	—	—	—	— 0,06	0,11 ÷ 0,17	—

Partea experimentală

Pentru sinteza styroporului rigid s-a utilizat metoda polimerizării în suspensie a stirenului cu introducerea concomitentă a poroforului şi iniţiatorului în monomer.

Drept iniţiator al procesului de polimerizare s-a folosit în unele cazuri, peroxidul de benzoil, acizii sulfinici, precum şi azoizobutironitrilul. În această lucrare se vor prezenta numai datele referitoare la folosirea azoizobutironitrilului ca porofor şi iniţiator.

Sinteza azoizobutironitrilului. Azoizobutironitrilul a fost sintetizat după indicaţiile din literatură [6].

S-a constatat pe parcursul lucrărilor că, pentru obţinerea comodă şi cu randamente bune a azoizobutironitrilului, sînt necesare următoarele modificări în metodica de lucru prezentată în literatură :

1. Realizarea unui raport anumit de apă pentru dizolvarea substanţelor în prima fază a reacţiei.

2. Pentru oxidarea hidrazoderivatului nu este necesară utilizarea unei soluţii alcoolice de acid clorhidric, oxidarea are loc cu randamente bune în prezenţa apei de brom.

3. Obţinerea unui produs chimic pur se poate realiza prin recristalizări din acetat de vinil, solvent neindicat în literatură.

Folosind acest mod de lucru s-a putut obţine azoizobutironitrilul chimic pur cu un randament de 90—95 %.

Polimerizarea în suspensie a stirenului folosind concentraţii mari de azoizobutironitril drept iniţiator. Încercările făcute au avut drept obiectiv stabilirea dependenţelor existente între diferiţi parametri ai acestui caz aparte de polimerizarea în suspensie.

În acest scop s-au urmărit următoarele :

1. Dependenţa greutăţii moleculare medii a poroplastului, în funcţie de concentraţia iniţială a poroforului.

2. Aspectul exterior, duritatea granulelor de polimer finit, în funcţie de concentraţia poroforului.

3. Variaţia timpului de reacţie, funcţie de concentraţia iniţiatorului.

Metodica de lucru. Drept vas de reacţie s-a folosit un balon cu 3 gîturi prevăzut cu refrigerent ascendent, agitator tip elice cuplat cu un motor de turaţie reglabilă pînă la 1 500 rot/min.

Reglarea temperaturii s-a făcut cu o precizie de ± 0,1°C (ultratermostat).

Monomerul: stirenul obţinut prin decarboxilarea acidului cinamic şi purificat prin rectificare a avut următoarele constante fizice : — $PF_{10mm} = 31{,}5°C$; $n_D^{20} = 1{,}5464$.

Iniţiatorul: azoizobutironitril cu următoarele constante fizice : — $PT_{760mm} = 105°C$; conţinut în N_2 determinat prin metoda Kjeldahl = 33,96 %, calculat 34,15 %.

Stabilizator de suspensie: Tylose MGC; CO_3Mg chimic pur, alcool polivinilic.

Mediu de dispersie: apă bidistilată.

Procesul de polimerizare în suspensie al stirenului conţinînd cantităţile adecvate de porofor a fost realizat în modul următor :

În vasul de reacţie s-a introdus cantitatea de apă calculată în funcţie de raportul monomer/apă ales. După încălzirea la 45°C s-a adăugat agentul de stabilizare al suspensiei şi s-a continuat agitarea sub încălzire pînă la dizolvare. Monomerul s-a adăugat după ce, în prealabil, se făcuse dizolvarea poroforului. Pentru realizarea unei bune dispersări a monomerului, acesta s-a adăugat în porţiuni mici.

Pe parcursul procesului s-au luat probele pentru determinarea conversiei. Probele s-au luat din zone diferite ale mediului de reacţie, după care s-au omogenizat.

La terminarea reacţiei, s-a oprit agitarea, s-a răcit vasul de reacţie, s-a filtrat suspensia de polistiren, iar perlele astfel obţinute au fost spălate cu multă apă, după care au fost uscate.

Expandarea polistirenului s-a făcut prin introducerea perlelor în apă fiebinte de 95—98°C. Timpul de expandare a fost 10 min. Greutatea moleculară s-a determinat cu ajutorul metodelor viscozimetrice.

Stabilirea conţinutului de porofor în polimer s-a făcut în funcţie de concentraţia iniţială a poroforului pentru acei polimeri care corespundeau unor perle dure şi transparente.

În tabela 2 sînt prezentate rezultatele obţinute pentru procesul de polimerizare în care s-a luat apă/monomer = = 6 : 1, agent de suspensie Tylose 0,3, iar temperatura 65°C. $\bar{M}$ a fost calculat cu ajutorul formulei :

$$[\eta] = 1{,}28 \cdot 10^{-2} \cdot \bar{M}^{0{,}7} .$$

Tabela 2

VARIAŢIA LUI $\bar{M}$ FUNCŢIE DE CONCENTRAŢIA POROFORULUI

Nr. experienţei	Porofor, %	$\bar{M}$
1 A	3	80 000
2 B	6	50 000
3 C	9	42 000
4 D	12	33 000
5 E	15	22 000
6 F	20	14 000

Tabela 3

VARIAŢIA TIMPULUI DE REACŢIE, FUNCŢIE DE CONCENTRAŢIA INIŢIALĂ DE POROFOR PENTRU O CONVERSIE DE 90%

Nr. experienţei	Concentraţia porofor, %	Timp de reacţie, min
1 B	9	285
2 A	12	200
3 C	15	180
4 A	20	150*)

*) Datorită îndepărtării rapide a căldurii de reacţie, nu s-au produs supraîncălziri.

Variaţia timpului de reacţie în funcţie de concentraţia iniţială a poroforului s-a stabilit luîndu-se ca bază conversia de 90 % pentru toate cazurile. Rezultatele sînt prezentate în tabela 3.

Aspectul exterior al stiroporului, în funcţie de condiţiile de reacţie, s-a stabilit luîndu-se în consideraţie numai cazul cînd concentraţiile de porofor erau mai mari de 12 %. Astfel, se constată că pentru concentraţii de 15 şi 20 %, la conversii de 90 %, perlele sînt încă moi şi numai la răcire se întăresc, pe cîtă vreme cele cu 9 şi 12 % sînt tari chiar la 65°C.

Caracterizarea stiroporului obţinut s-a făcut luînd în considerare densitatea, conţinutul de porofor inclus şi limitele de expandare. Astfel, pentru stiroporul conţinînd 15 % porofor $d = 0{,}4$ g/cm³, iar pentru cel cu 9 % porofor $d = 0{,}055$ g/cm³.

Conţinutul de N_2 determinat a variat între 2,9 şi 4,15 %. Limitele de dilatare a perlelor au fost de 3—9 ori.

Interpretarea rezultatelor

În fig. 2 se arată cantitatea de azot degajată de 0,2 g porofor, în funcţie de temperatură. Se vede din această curbă că, pînă la 60—65°C, cantitatea de azot degajată prin descompunerea acestei substanţe este minimă. Această proprietate este necesară în timpul polimerizării, cînd poroforul funcţionează ca iniţiator.

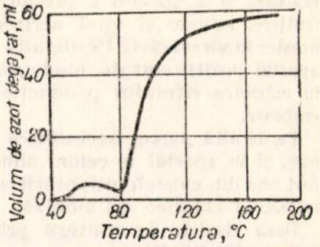


Fig. 2. Cantitatea de azot degajată, funcţie de temperatură.

Dacă se conduce reacţia în acest interval de temperatură vor rezulta polimeri cu greutăţi moleculare mari, deşi s-a lucrat cu cantităţi mari de porofor. Rolul de porofor îl preia azoizobutironitrilul în momentul expandării perlelor, la temperatura de 95—100°C, cînd restul de porofor nedescompus în timpul polimerizării degajă în interiorul perlelor de polistiren cantitatea de azot corespunzătoare acestei temperaturi, realizînd structura poroasă. Din experienţele executate se observă că de la un anumit procent de porofor înglobat circa 15 %, procesul de polimerizare se conduce foarte greu, deoarece fenomenul de coalescenţă al perlelor este greu de evitat. Acest fenomen ar putea avea loc din următoarele două cauze care acţionează simultan :

1. O dată cu creşterea cantităţii de porofor, numărul de radicali liberi formaţi creşte, deci greutatea moleculară va scădea.

Micşorarea greutăţii moleculare se va răsfrînge asupra calităţilor fizice ale materialului. Astfel, intervalul de înmuiere a polimerului obţinut se va coborî în intervalul temperaturilor relativ joase, de la 40 la 60°C. Deşi procesul de polimerizare are loc la temperatura de 65°C, polimerul rezultat este încă moale, ceea ce favorizează lipirea în bloc a perlelor.

2. La concentrații mari de porofor, poate avea loc descompunerea acestuia în cantități proporționale de dinitril al acidului succinic. Acesta poate juca rolul de plastifiant asupra polistirenului rezultat, conducînd astfel la perle moi, care se pot uni și forma blocuri.

Concluzii

1. Folosind metoda polimerizării în suspensie, s-a putut obține stiroporul rigid.

2. S-a putut realiza sinteza stiroporului, folosind concomitent azoizobutironitrilul, atît ca inițiator, cît și ca porofor.

3. Prin această metodă se poate îngloba în masa polimerului cantități variabile de porofor și astfel se pot regla greutățile moleculare.

4. Azoizobutironitrilul folosit ca porofor prezintă o temperatură de descompunere termică relativ apropiată de temperatura de înmuiere a polistirenului.

5. Cu ajutorul acestui porofor, se poate realiza o omogenizare bună cu polimerul.

BIBLIOGRAFIE

1. Berlin A. A., Ocnovî proizvodstva gazonapolnennăh plastmass i elastomerov, Moscova, 1954; Uspehi Himii i Tehnologhii polimerov, Moscova 1955.
2. Berlin A. A., Rîjcov L. I., Sobolevschi M. B., Abt. svid 74.253/45.
3. Byorkolen J., Torey H., Dollard H. L., Mode n Plastics, 31 8, 143, 1954.
4. Bayer O., Modern Plastics, 24, 10, 149, 1949.
5. Moiseev A. A., Durasova T. F., Him. Prom., 3, 141, 1957
6. Overberger G. G., J. Am. Chem. Soc., 73, 2618, 1951.

MASELE PLASTICE — MATERIE PRIMĂ PENTRU FABRICAREA LACURILOR, VOPSELELOR ȘI CERNELURILOR POLIGRAFICE

Ing. G. Robu

În general, lacurile, vopselele, cernelurile poligrafice, sînt lichide sau su pensii mai mult sau mai puțin vîscoase, care, după aplicarea printr-o metodă oarecare pe o suprafață, formează o peliculă foarte subțire (de ordinul sutimilor sau zecimilor de milimetru) care după un timp oarecare trece în stare solidă și acoperă această suprafață, protejînd-o de influența diferiților agenți distructivi externi, dîndu-i și un aspect decorativ.

Materia primă de bază, care condiționează formarea peliculei, este substanța peliculogenă. Industria a utilizat timp de secole, ca materiale peliculogene de bază, diferite produse naturale pure sau în amestec, macromoleculare sau nu, și a căror constituție de multe ori nici nu o cunoștea. Totuși, s-au realizat acoperiri valoroase, punîndu-se la punct o tehnică operatorie amănunțită, de foarte multe ori complicată și cu baze științifice foarte precare.

Evoluția impresionantă a tehnicii și științei în ultimii 50 de ani și, în special a chimiei, a schimbat cu totul fața acestei industrii. Dezvoltarea industriei metalurgice prelucrătoare, și în special a producției de mijloace de transport (rutiere, navale și apoi aeriene), a fost în principal cauza acestei modernizări. Pe de altă parte, nu se poate nega nici aportul pozitiv dat de modernizarea lacurilor și vopselelor, în mărimea ritmului producției industriilor metalice prelucrătoare.

Pe de altă parte, necesitatea economisirii resurselor naturale, și în special a celor alimentare (uleiurile vegetale), a fost una din cauzele orientării acestei industrii spre resursele industriei chimice de sinteză.

Baza clasică de materii prime naturale peliculogene a fost constituită din:

— uleiuri vegetale (ulei de in, de tung, de floarea-soarelui, de soia, de bumbac, de ricin etc.);

— rășini naturale (colofoniul și terebentina, șelacul, copalurile actuale și fosile).

Primul pas făcut în direcția lărgirii acestei baze materiale a fost introducerea, după primul război mondial, ca materiale peliculogene, a derivaților celulozei și, în special, a nitrocelulozei.

Prin utilizarea lacurilor și emailurilor pe bază de nitroceluloză, s-a mărit apreciabil cantitatea de lacuri și vopsele care formează pelicula prin uscarea fizică (spre deosebire de uscarea chimică — oxidopolimerizarea uleiurilor vegetale) în timp relativ scurt. Aceste lacuri și emailuri se obțin prin dizolvarea nitrocelulozei în amestecuri de solvenți adecvați, care prin evaporare trebuie să conducă la o peliculă uniformă, plină și lucioasă. De aici, necesitatea lărgirii considerabile a paletei de solvenți, diluanți și de plastifianți sintetici (pentru înlocuirea camforului) care asigură peliculei elasticitatea necesară. Astfel au apărut ftalații (de butil, benzil-butil, octil, metil etc.), sebacații, adipații, fosfații organici (de cresil, fenil, butil etc.), produse clorurate, tricloretilfosfatul etc.) etc.

Dacă la început lacurile și emailurile pe bază de nitroceluloză au fost utilizate numai pentru vopsirea caroseriilor metalice ale automobilelor, astăzi ele se utilizează în cantități pentru lăcuirea mobilelor, în industria aeronautică, a mijloacelor de transport, a pielăriei etc.

Creșterea continuă a producției și consumului lacurilor pe bază de derivați celulozici nu a influențat deloc negativ creșterea masivă a producției celorlalte tipuri. Astăzi se utilizează în cantități apreciabile și alți esteri ai celulozei, ca: acetatul, aceto-butiratul și aceto-propionatul de celuloză, sau eteri, ca: metil, etil, butil și benzilceluloză.

Tehnica de producție a evoluat și ea în sensul îmbunătățirii calităților peliculei, prin încorporarea în lacuri a unor rășini sintetice (fenolice modificate, glicero-ftalice, maleice, cetonice etc.), ajungîndu-se și la tipurile intermediare, denumite nitrocombinate, în care proporția de rășină întrece proporția de nitroceluloză utilizată și produsul se usucă complet, atît fizic, cît și chimic. Natural, că fiecare din aceste tipuri are un domeniu de aplicare specific și este bine de precizat, în general, pentru producția de lacuri, vopsele și cerneluri, că nu există pînă în prezent produse „universale", ci o infinitate de situații care se rezolvă fiecare într-un anumit chip și aceasta este normal deoarece se cere unei pelicule atît de fine să protejeze suprafețe supuse la cele mai diverse solicitări.

Revenind la produsele pe bază de derivați celulozici, trebuie reamintit că acetatul de celuloză, fiind greu inflamabil, se utilizează în special pentru producerea lacurilor necesare în industria cablurilor și în aeronautică, ca și cele pe bază de acetopropionat sau acetobutirat, de celuloză care au o stabilitate la apă și alcalii mai mare, compatibile cu mai mulți plastifianți solubili în mai mulți solvenți și cu o inflamabilitate și mai scăzută.

Cam în același timp (1920 — 1930) au apărut ca înlocuitori ai copalurilor naturale în lacurile pe bază de ulei, rășinile formofenolice modificate cu colofoniu (rășinile albertolice). Acestea puteau, în unele cazuri, înlocui cu succes copalurile, fără a modifica însă caracterul preponderent al producției de lacuri, vopsele și cerneluri poligrafice, adică utilizarea uleiurilor vegetale, făcînd posibilă numai lărgirea tipului de lacuri grase, grăbind în unele cazuri uscarea acestora, mărindu-le luciul, duritatea și rezistența la alcalii.

A doua modificare importantă a structurii producției lacurilor, și cu mult mai importantă ca aceea ocazionată de introducerea utilizării nitrocelulozei, a fost aceea a introducerii ca material peliculogen a rășinii alchidice modificate cu uleiuri vegetale, între 1930 și 1935.

Rășinile alchidice modificate sînt produse macromoleculare, fabricate pornind de la monogliceridele acizilor grași na-

turali (de in, soia, tung, ricin deshidratat, floarea-soarelui, bumbac, ricin, cocos etc.) sau sintetici (din oxidarea parafinei, acidului lauric, acidului caprinic etc.), policondensate cu acizi bibazici (acid ftalic, acid izoftalic, acid adipic etc.) şi polialcooli (glicerină, pentaeritrită, trimetilolpropan etc.). Se obţin produse macromoleculare solubile în solvenţi aromatici (toluen, xilen) şi uneori şi în solvenţi alifatici (white-spirit), compatibile (miscibile) cu uleiurile vegetale şi o serie întreagă de răşini sintetice, şi care formează peliculă prin uscare chimică (la temperatura mediului ambiant sau la temperaturi ridicate, 120 — 180°C) catalizată ca şi în cazul uleiurilor vegetale cu săruri de Co, Pb, Mn, ale unor acizi organici (linoleici, naftenici, rezinici etc.).

Aceste tipuri de răşini sintetice au apărut ca materiale peliculogene încă din anul 1913, însă nu au fost acceptate pentru utilizare decît după 17 ani şi s-au generalizat în consum abia în urma crizei de materii prime naturale, provocată de al doilea război mondial. Aceasta a fost posibil şi datorită complexităţii producţiei de lacuri şi vopsele, care deşi utilizează o tehnologie aparent simplă (aceea a dizolvărilor şi frecărilor pe maşinile cu valţuri), necesită cercetări îndelungate, minuţioase şi complexe, pentru formularea recepturii şi determinarea influenţei numeroşilor componenţi, stabilirea metodelor de aplicare şi a domeniilor specifice şi demonstrarea practică a calităţii produselor respective.

Astăzi, răşinile alchidice ocupă primul loc între materiile prime peliculogene, producţia lor atinge cifre de sute de mii de tone anual şi utilizarea lor s a generalizat în toate domeniile de utilizare a lacurilor şi vopselelor.

Răşinile alchidice modificate stau la baza producerii unor lacuri şi emailuri cu uscare la aer (în 6 — 24 ore) sau cu uscare la cuptor (de la 1/2 la 1 oră), care dau pelicule foarte lucioase (sau, la nevoie, şi mate), elastice şi totuşi cu o duritate mare, foarte aderente, cu o rezistenţă la intemperii foarte bună, uşor aplicabile (în special prin stropire) şi care se utilizează la vopsirea mijloacelor de transport (vagoane, autocamioane, biciclete, vapoare, avioane etc.), a maşinilor agricole (tractoare, combine etc.), a mobilei, a produselor industriei electrotehnice, a bunurilor de consum, a construcţiilor (lemnărie şi zidărie), la producerea cernelurilor poligrafice superioare (cerneluri offset, tipo etc.) etc.

Totuşi, deşi producţia lor este în continuă dezvoltare, în ultimii ani supremaţia răşinilor alchidice începe a fi ameninţată serios de noua bază de materii prime constituită de nenumăratele tipuri de răşini sintetice şi materiale plastice.

In ultimul timp au început să se utilizeze şi lacuri pe bază de răşini sintetice, care nu necesită dizolvare (de exemplu răşini epoxidice întărite cu poliamine, unele răşini poliesterice nesaturate) sau sub formă de dispersii sau emulsii (latexuri vinilice, de butadienă-stiren etc.) care pot forma pelicule continue. Sub această din urmă formă se pot utiliza produse cu o greutate moleculară mai ridicată decît cea obţinută în această industrie şi deci se pot obţine pelicule cu calităţi tehnologice mai bune.

Proprietăţile peliculogene ale polimerilor utilizaţi de industria de lacuri şi vopsele sînt, în general, consecinţa unui ansamblu de caracteristici fizice şi chimice bine determinate şi nu în special a unei anumite structuri chimice. Flexibilitatea, adeziunea, elasticitatea, temperatura de topire, comportarea faţă de solvenţi şi agenţi atmosferici, depind atît de alegerea monomerilor utilizaţi, de condiţiile de polimerizare, cît şi de orientarea interioară a lanţurilor moleculare. În legătură cu aceasta, cristalinitatea produsului are o foarte mare importanţă. Din punct de vedere al formării unei pelicule omogene şi uniforme, se preferă de obicei o substanţă amorfă, a cărei structură nu se modifică ulterior.

Mai trebuie arătat că, în general, industria producătoare de materiale plastice este destul de puţin dispusă să producă exact calităţile dorite de industria lacurilor, pentru diferite raţiuni de continuitate a producţiei (necesarul din aceste produse ca mase plastice fiind în general cu mult superior aceluia pentru peliculogene).

In afară de produsele menţionate, principalii polimeri utilizaţi ca substanţe peliculogene în industria de lacuri, vopsele şi cerneluri poligrafice, sînt :

I. Produse de polimerizare

1. Derivaţii polietilenei nu s-au putut utiliza la fabricarea lacurilor, cu toate proprietăţile ei interesante (inerţie chimică, suplete), din cauza solubilităţii sale foarte slabe, a totalei lipse de aderenţă pe suport şi a tendinţei sale naturale de cristalizare. În ultimii ani, un derivat al polietilenei — polietilena clorosulfonată (denumire comercială Hypalon) —, este din ce în ce mai mult utilizat la fabricarea unor lacuri speciale; fiind un produs complet saturat, are o stabilitate excepţională faţă de agenţii oxidanţi, ozon şi la acţiunea intemperiilor.

2. Polistirenul. Acesta nu se utilizează direct ca peliculogen, deşi are o duritate mare, constanţă dielectrică bună, indice de refracţie ridicat (deci luciu puternic), din cauza unei solubilităţi limitate, a unei slabe compatibilităţi cu plastifianţii, a aderenţei slabe şi a elasticităţii reduse.

Stirenul se utilizează în general pentru stirenarea uleiurilor vegetale şi a răşinilor alchidice modificate, cărora le micşorează durata de uscare, le creşte duritatea, dar le micşorează rezistenţa la intemperii.

De asemenea, se mai utilizează sub formă de latexuri pe bază de copolimeri butadienă-stiren, pentru acoperirea zidăriei, lemnului şi — în ultimul timp — chiar a metalelor.

3. Clorura de polivinil clorurată. Perclorura de polivinil are o largă utilizare în producerea lacurilor pentru utilajul chimic, avînd o rezistenţă deosebită la agenţi chimici şi o solubilitate cu mult mai bună decît clorura de polivinil. Se utilizează şi pentru producerea adezivilor pentru lipirea peliculelor de clorură de polivinil pe lemn sau beton.

4. Copolimerul clorură-acetat de vinil. Acest copolimer posedă proprietăţile ambilor constituenţi, şi anume impermeabilitatea şi rezistenţa chimică a clorurii de polivinil şi solubilitatea acetatului de polivinil. El este foarte mult utilizat în producerea lacurilor anticorosive pentru zidărie, lemn şi chiar metale rezistente la alcooli (vin, bere etc.), carburanţi, substanţe chimice diferite. Nu este toxic, este impermeabil la apă şi de aceea este utilizat pentru lăcuirea ambalajelor alimentare, cartonului, ţesăturilor.

5. Acetatul de polivinil. Dispersiile de acetat de polivinil plastifiat se utilizează în cantităţi din ce în ce mai mari în construcţii (pentru lemnărie şi zidărie), pentru vopsirea vagoanelor de lemn etc. Aceste vopsele care au şi avantajul că nu utilizează solvenţi scumpi şi toxici, au marcat în ultimii ani progresele cele mai mari în creşterea producţiei, faţă de toate celelalte tipuri de vopsele.

Acetatul de polivinil se mai poate utiliza şi în compoziţia lacurilor de derivaţi celulozici, în lacurile flexibile pentru ambalaje alimentare şi ca lacuri de protecţie primară a metalelor uşoare.

6. Acetalii polivinilici. Cel mai utilizat este butiratul polivinilic pentru producerea aşa-zisului grund reactiv (wash-primar), utilizat pentru rezistenţa sa deosebită la coroziune, în special în mediu umed (climat tropical umed, vapoare, avioane etc.).

7. Eteri vinilici. Se obţin din vinilarea alcoolilor graşi nesaturaţi şi dau filme rezistente la acizi, alcalii, solvenţi.

8. Polimeri acrilici. Poliacrilaţii au o elasticitate mare şi sînt absolut incolori, sînt solubili în numeroşi solvenţi şi compatibili cu cea mai mare parte din plastifianţi. Dau pelicule aderente, insensibile la îngălbenire din cauza luminei.

Totuşi, din cauza permeabilităţii lor mari la apă şi a stabilităţii chimice slabe, nu sînt prea mult utilizaţi. Se folosesc la vopsirea pielei, ţesăturilor, hîrtiei, în vopselele luminescente, pentru producerea adezivilor pentru sticla organică.

II. Derivaţii cauciucului

1. Cauciucul clorurat. Cauciucul natural sau sintetic clorurat are ca peliculogen o serie de proprietăţi extrem de interesante. Peliculele sale sînt foarte aderente, elastice, neinflamabile, impermeabile la aer şi foarte rezistente la apă şi diferiţi agenţi chimici, indiferent dacă sînt sub formă de gaze (NH_3, H_2S, SO_2, HCl) sau de lichide (alcalii, acizi minerali, produse reducătoare, soluţii saline) şi în plus are şi o rezistenţă dielectrică mare. Este solubil numai în hidrocarburi aromatice şi solvenţi cloruraţi, însă este compatibil cu uleiuri, cetone, esteri. Se aplică în special cu pensula.

Este utilizat cu precădere în întreprinderile chimice, ca vopsea ignifugă de exterior, pentru vopsirea istalațiilor de pe țărmul mării, pentru rezervoarele sau recipienții care conțin acizi, alcalii, alcooli, hidrocarburi alifatice (produse petroliere), soluții saline.

Trebuie ținut seamă în formularea vopselelor ca să se aleagă un plastifiant adecvat domeniului de utilizare avut în vedere. În general, se utilizează tot produse clorurate, ca difenilul clorurat, parafina clorurată etc.

2. Cauciucul ciclizat și cauciucul izomerizat. Aceste produse se utilizează pentru producerea de vopsele ignifuge, lacuri izolante, vopsele rezistente la acizi și alcalii, cerneluri poligrafice cu uscare foarte rapidă. Spre deosebire de cauciucul clorurat, se dizolvă și în hidrocarburi alifatice și se poate aplica cu ușurință prin stropire.

III. Produse de policondensare

1. Rășinile aminice. Rășinile uree sau melamină-formaldehidă modificate dau, în general, filme dure, incolore, care nu se îngălbenesc la lumină sau la căldură. Rășinile ureeice au însă o foarte mare rezistență la umiditate și alcalii și au o flexibilitate slabă. Se utilizează pentru vopsirea aparatelor de măsură și control, a aparatelor electrice sau optice. Rășinile melaminice au rezistențe mai bune decît cele ureeice.

2. Rășinile poliesterice nesaturate utilizate în mari cantități pentru obținerea materialelor plastice stratificate au început a fi utilizate și pentru producerea de lacuri și vopsele care au o rigiditate mecanică extremă și se pot depune direct în straturi mai groase decît vopselele obișnuite. Ele au la bază realizarea în momentul vopsirii a unor molecule tridimensionale, prin amestecul a doi componenți (rășina poliesterică nesaturată și un derivat vinilic, în speță stirenul) în prezența unor catalizatori peroxidici. Apariția poliesterilor nesaturați cu uscare la aer mărește considerabil posibilitatea utilizării acestei clase de produse. Cu ele se pot vopsi și produsele stratificate pe bază de poliesteri nesaturați, țesătură de sticlă, rezervoarele metalice și, în general, obiecte care necesită pentru peliculele aplicate pe ele rezistențe mecanice deosebite.

3. Rășinile epoxidice. Acestea se caracterizează prin aderență excepțională, flexibilitate bună, rezistență la agenți chimici. Nu se pot utiliza pentru lacuri decît prin combinare cu alți constituenți, de obicei rășini formofenolice, acizii grași ai uleiurilor vegetale sicative sau nesicative, amine și rășini poliaminice.

Utilizarea lor în industria lacurilor și vopselelor este în plină desfășurare, atît pentru lacuri electroizolante, cît și pentru vopsele anticorosive (rezervoare petroliere, material de cale, vapoare, produse casnice etc.). Din cauza toxicității lor reduse se pot utiliza pentru obiectele care intră în contact cu alimentele (frigidere, ambalaje pentru conserve etc.).

În ultimul timp au apărut produse foarte interesante, rășini alchidice modificate cu uleiuri vegetale și rășini epoxidice.

4. Siliconii și titanatul de butil. Compușii organosilicici puri sau modificați cu alte rășini sintetice (alchidice, aminice etc.) sînt utilizați ca peliculogene pentru lacuri cu uscare la aer sau la cuptor la temperaturi foarte ridicate. Siliconii sînt produse care, datorită calităților lor superioare izolante, rezistenței deosebite la căldură (superioară tuturor celorlalte lacuri și vopsele, mergînd pînă la 300 — 350°C), la umiditate și agenți chimici, proprietăți lor ignifuge vor fi utilizați din ce în ce mai mult. Deocamdată, costul lor ridicat limitează doar pentru moment utilizarea lor.

Titanul de butil poate fi utilizat în produse peliculogene cu rezistență bună la temperatură.

5. Poliuretanii. Poliuretanii fac parte dintre polimerii tridimensionali care se formează în momentul utilizării, prin amestecul a doi componenți dintre care unul este un derivat conținînd grupa izocianică și celălalt un produs cu grupe OH libere, de obicei o rășină alchidică.

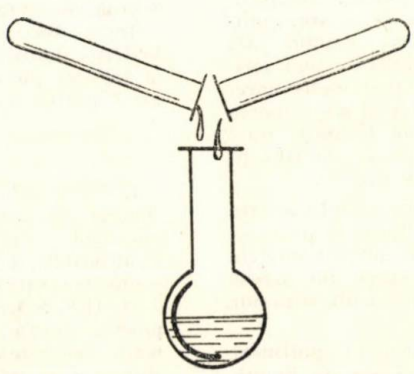
Peliculele astfel obținute au o bună aderență, elasticitate, rezistență la intemperii, apă, produse chimice. Toxicitatea unora din componenți a început în ultimul timp a fi evitată. Se utilizează pentru vopsirea părților metalice în fabricile chimice petrolifere, cocserii, mine, spălătorii chimice, pentru vopsirea lemnului (băncile și pereții interiori ai vagoanelor clasă, mobilă școlară, bărci, parchete sau dușumele) și pentru vopsirea obiectelor de piele, cauciuc sau mase plastice (mingi, haine de piele etc.).

* * *

Pentru producerea lacurilor se mai utilizează și alte produse macromoleculare, mai puțin importante, ca: rășinile de cumaronă-inden, de anilină formaldehidică, rășinile cetonice, care nu prezintă însă interes ca materiale plastice.

În general, în ultimii ani, industria lacurilor și vopselelor solicită din ce în ce mai des industria producătoare de materiale plastice, industria petrochimică și, îndeosebi, industria de sinteză chimică organică grea, pentru a evita utilizarea resurselor naturale și îndreptarea acestora către industria alimentară și pentru a da soluții mai variate și calitativ superioare numeroaselor probleme de protejare a suprafețelor care i se impun.

Numeroși cercetători din domeniul lacurilor și vopselelor din lumea întreagă și, în special din țările socialiste, se ocupă cu adaptarea acestei baze de materii prime nevoilor specifice sectorului, realizînd produse sintetice pentru lacuri, adică materii prime peliculogene. Adaptarea unui produs macromolecular, o masă plastică, în acest scop cere o muncă migăloasă, de specialitate, deoarece factorii care trebuie luați în considerare sînt numeroși și specifici industriei de lacuri și vopsele.



COMPUȘI MACROMOLECULARI PE BAZĂ DE EPOXIZI

O. F. Solomon, V. Aslan și M. Dimonie

Laboratorul de chimia și tehnologia compușilor macromoleculari al Institutului Politehnic București

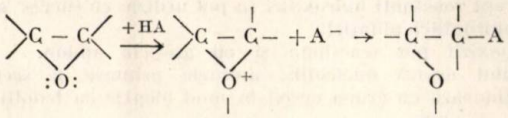
Compușii macromoleculari pe bază de epoxizi sau compușii macromoleculari epoxidici formează o clasă de polimeri cu proprietăți interesante.

Chimia și tehnologia compușilor epoxidici realizează pe zi ce trece succese din ce în ce mai mari, atît în ceea ce privește cunoașterea mecanismului lor de formare, cît și în ceea ce privește realizarea lor cît mai economică. Cunoscuți sub diferite denumiri comerciale, ca de exemplu „dinox", „epicot", „epon", „araldit", „selitrol", „epicot 1001", „epicot 828", „AG", „epilox", ei se fabrică în numeroase țări, cum ar fi U.R.S.S., S.U.A., R.D.G., R. Cehoslovacă, Elveția etc. În unele țări, fabricația a atins o capacitate de aproximativ 30 000 t/an. Datorită varietății largi de proprietăți ce le dețin: adezivitate, elasticitate, rezistență chimică, proprietăți electroizolante, termostabilitate, contracție mică, compușii macromoleculari epoxidici s-au impus în diferite domenii de aplicare. Astfel, datorită adezivității foarte bune, se folosesc la lipirea celor mai variate materiale (metal, sticlă, lemn, piele, hîrtie etc.); lipiturile făcute pe metale, ca de exemplu aluminiu-aluminiu, fac ca acești compuși să fie puternic solicitați în diferite sectoare industriale. Rezistența chimică bună la acțiunea agenților atmosferici și a celor chimici permite folosirea lor ca materiale peliculogene de protecție împotriva coroziunii. Datorită proprietăților lor electroizolante, s-au impus în diferite sectoare ale industriei electrotehnice. Ei se mai întrebuințează și ca adezivi, lacuri, pelicule, plastifianți, stabilizatori, stratificate cu fibre sau pînză de sticlă etc. Se poate afirma că aproape nu există domeniu industrial în care să nu se folosească compuși macromoleculari pe bază de epoxizi.

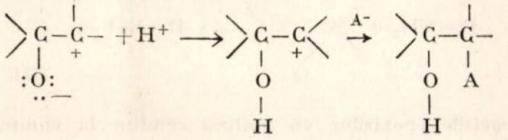
Despre reactivitatea grupei epoxi

Compușii macromoleculari epoxidici se obțin din diferite substanțe ce conțin grupa epoxi $-\underset{\diagdown\,\diagup}{\overset{|}{C}}-\underset{\diagdown\,\diagup}{\overset{|}{C}}-$ O, care, după cum se știe, intră în reacții de adiție cu cele mai variate grupe funcționale, ca de exemplu: grupele hidroxil, carbonil, amino etc.

Reactivitatea grupei epoxi se datorește tendinței de a trece în așa-numita formă oxonică, prin adiția unui proton; aceasta explică și comportarea de pseudobază. Mecanismul general poate fi reprezentat astfel:

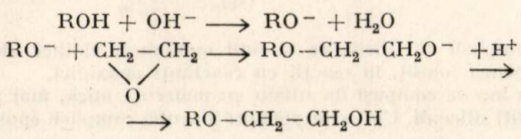


sau

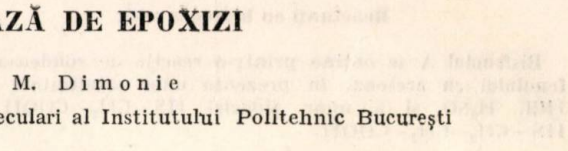


În cazul adiției apei, aceasta se face după un mecanism SN_2 cu inversie Walden.

Nu numai ionii de H^+ pot efectua deschiderea ciclului, ci și alți agenți electrofili, ca de exemplu acizii Lewis. Astfel, etilenoxidul dă o serie de complecși cu BF_3, $SbCl_5$ etc. Este interesant de remarcat faptul că desfacerea ciclului poate avea loc și sub acțiunea agenților nucleofili:

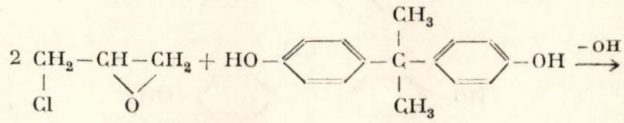


Nu mai puțin interesantă este acțiunea ionilor OH^- asupra ionului de oxoniu:

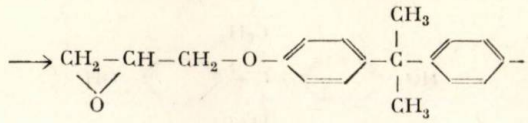


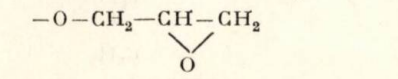
Reactanți epoxidici

Compușii macromoleculari epoxidici se obțin din reacția între un reactant ce conține grupa epoxi și unul cu hidrogen activ sau mobil. Drept reactanți clasici se folosesc epiclorhidrina și *p,p'*-dihidroxi-difenil-propanul, bisfenolul A sau dianul. Reacția de formare a compusului macromolecular epoxidic poate fi reprezentată prin următoarea schemă:



Epiclorhidrină — Bisfenol A

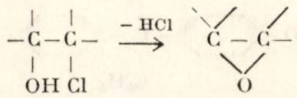




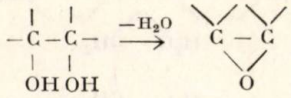
Diglicidil-eter

Grupa epoxi poate fi obținută prin mai multe metode, ca de exemplu

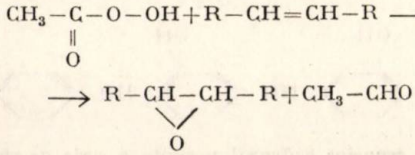
a) *dehidroclorurarea*:



b) *deshidratarea*:

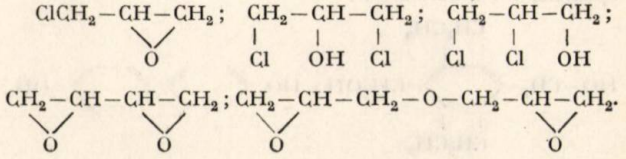


c) *epoxidarea* (introducerea unui atom de oxigen prin adiția la dubla legătură)

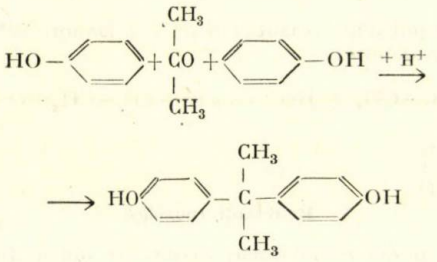


De asemenea, se poate folosi și acidul perbenzoic. Această metodă a fost introdusă de savantul rus N. A. Prilejaev.

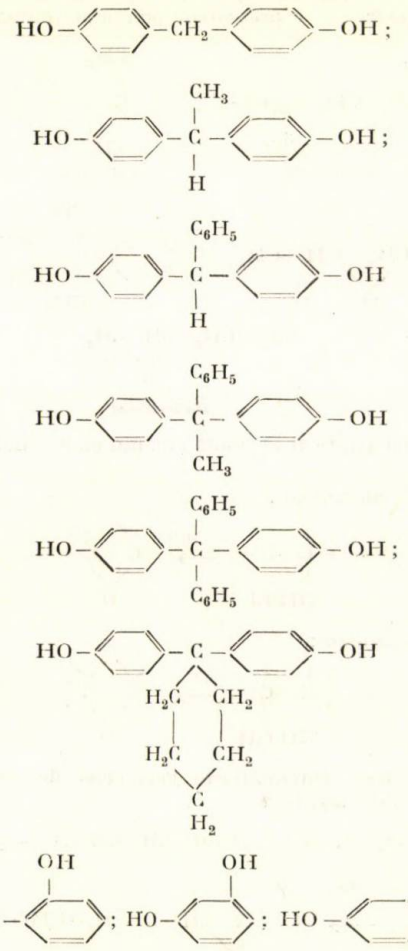
Metoda cea mai des utilizată este dehidroclorurarea și epoxidarea dublei legături [6]. Dintre reactanții epoxidici mai uzuali menționăm:

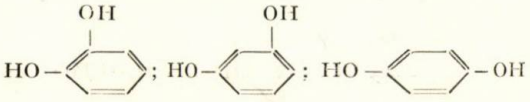


Bisfenolul A se obține printr-o reacție de condensare a fenolului cu acetona, în prezența unor catalizatori acizi HCl, H_2SO_4 și a unor tioacizi $HS-CH_2-COOH$ sau $HS-CH_2-CH_2-COOH$.



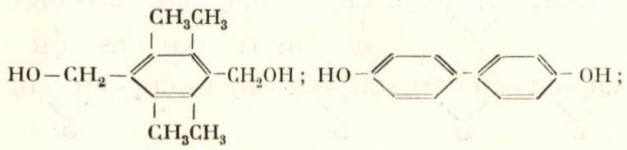
S-au folosit pînă în prezent un număr mare de asemenea compuși. De exemplu:

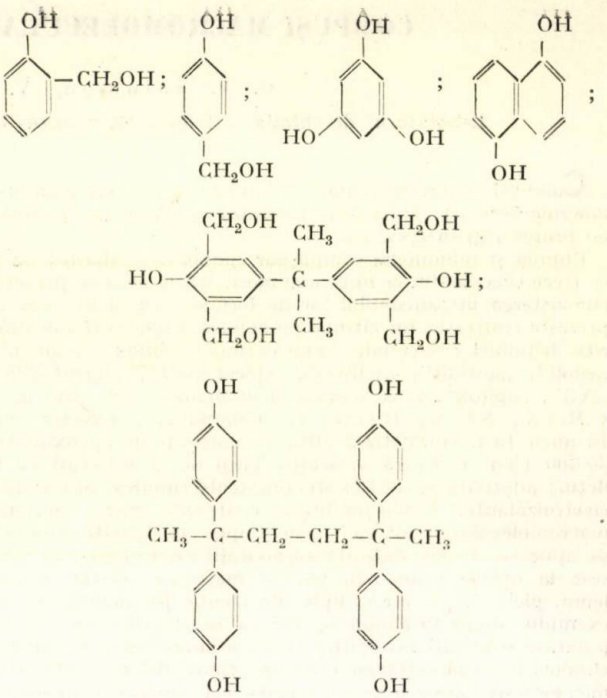




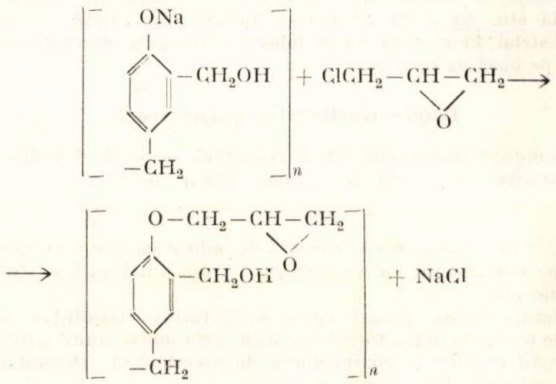
Prezența grupelor hidroxil permite o serie de operații de acilare, formare de legături transversale etc. De exemplu: cu totuilen-diizocianat se ajunge la formarea de produse termorezistente, datorită puternicii întrețeseri realizate pe seama grupelor hidroxi.

Alte componente fenolice folosite la obținerea compușilor epoxidici sînt următoarele:





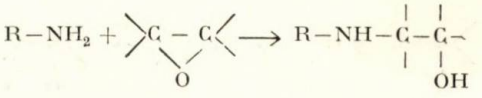
Rezolul dă reacții similare cu epiclorhidrina în mediu alcalin:



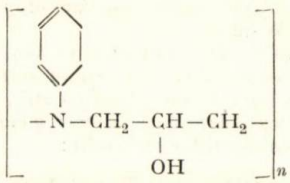
Drept reactanți hidroxilici se pot utiliza cu succes alcoolii polihidroxilici alifatici.

Epoxizii pot reacționa și cu grupele amino.

Fiind agenți nucleofili, aminele primare și secundare reacționează cu grupa epoxi în mod identic cu fenolii:



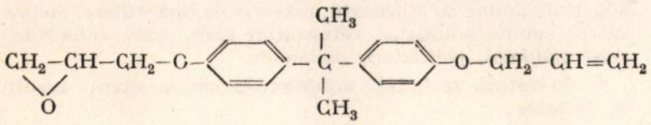
Reacțiile epoxizilor cu anilina conduc la compuși de tipul:



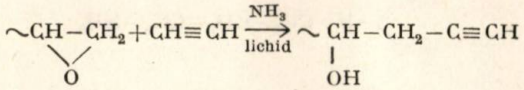
Compușii cu siliciu, ca și unii monomeri vinilici, sînt de asemenea folosiți în reacții cu reactanți epoxidici.

În loc de compuși de siliciu cu moleculă mică, mai pot fi folosiți siliconii. Un loc important îl ocupă compușii epoxidici,

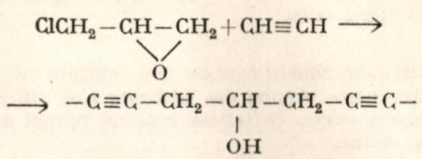
care conțin grupa vinilică; aceștia pot da polimeri cu proprietăți deosebit de interesante:



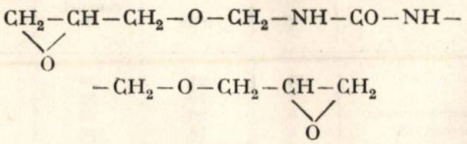
În acest caz catena se formează prin polimerizare vinilică, iar întreţeserea se face cu ajutorul grupei epoxi. S-a încercat introducerea grupei etinil în reactanți epoxidici, atît prin etinilarea directă cu acetilenă, cît şi prin alte metode:



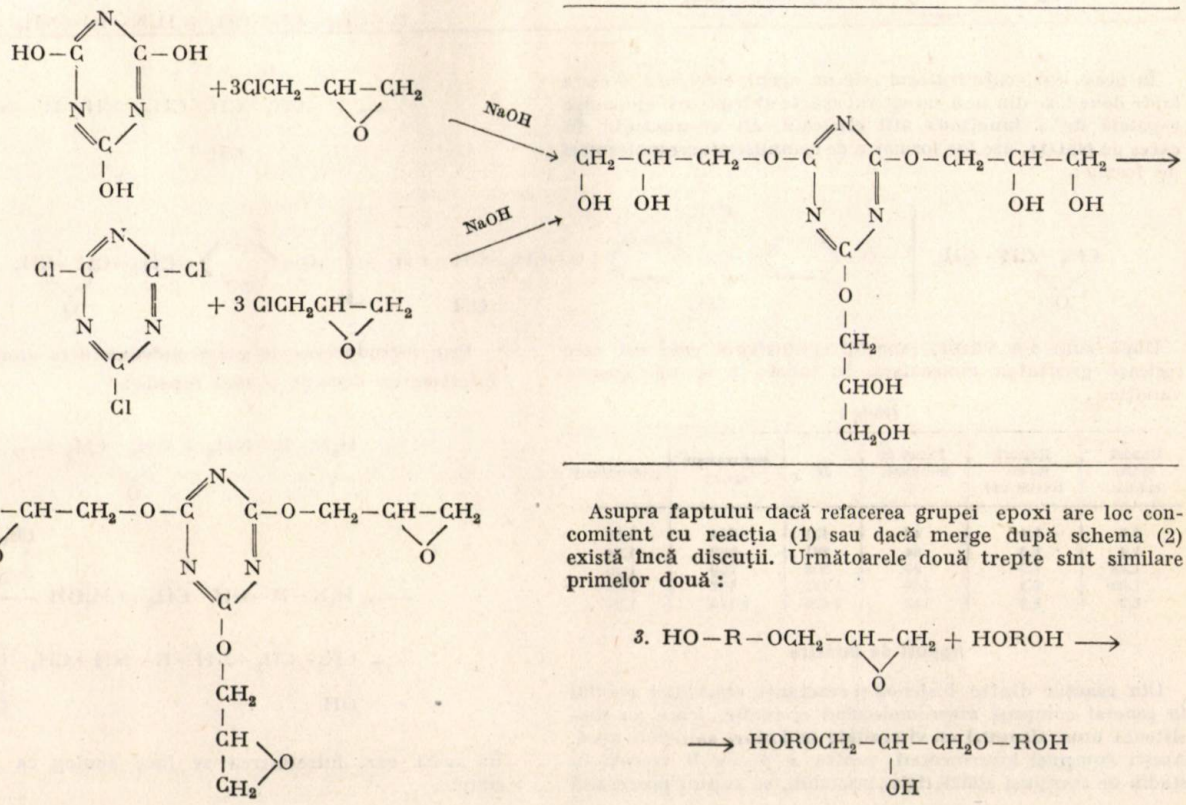
Este posibilă şi reacţia:

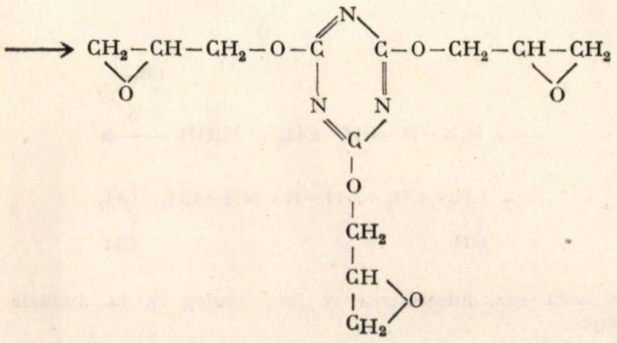


De curînd, în laboratorul de chimie macromoleculară al I.P.B. s-au făcut încercări de poliadiţie a epiclorhidrinei la monometilol- şi dimetilol-uree. S-au obţinut poliepoxizi cu o viscozitate foarte ridicată şi cu adezivitate mare, a căror structură poate fi reprezentată astfel:



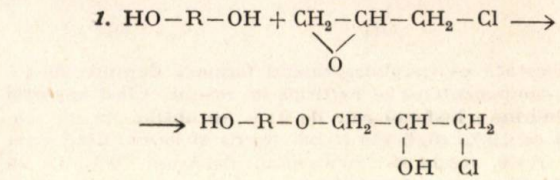
Pentru obţinerea compuşilor macromoleculari epoxidici s-au mai folosit şi triazine, cum şi derivaţi corespunzători, ca de exemplu:



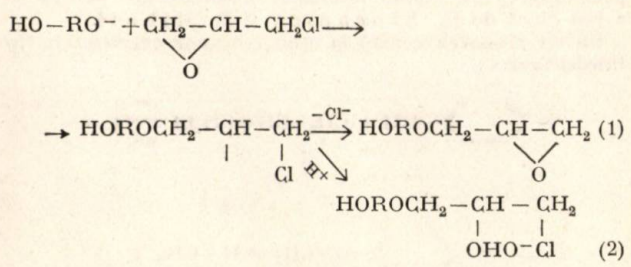


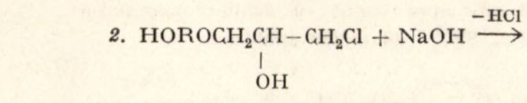
Reacţia de poliadiţie între reactanţi epoxidici şi bisfenoli

Reacţia clasică epiclorhidrină-bisfenol are loc la temperatura de 60—80°C în prezenţă de catalizator bazic. Asupra mecanismului acestei reacţii nu există încă un punct de vedere unitar; cel mai probabil apare mecanismul care admite patru trepte de reacţie:



Probabil are loc următorul proces: ionii fenoxi exercită un atac nucleofil asupra grupei epoxi, similar substituţiei nucleofile:





Asupra faptului dacă refacerea grupei epoxi are loc concomitent cu reacţia (1) sau dacă merge după schema (2) există încă discuţii. Următoarele două trepte sînt similare primelor două:

4. $HO-R-O-CH_2-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_2-O-R-OH +$

$+ CH_2-\underset{\diagdown\,\diagup}{CH}-CH_2Cl \longrightarrow$
$\quad O$

$\longrightarrow HO-R-O-CH_2-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_2-O-R-O-CH_2-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_2Cl$

Se constată că lungimea catenei formată depinde de raportul componenților ce participă în reacții. Cînd raportul epiclorhidrină : bisfenol este de 2 : 1, se obține cu un randament de 10%, diglicidil-eterul descris anterior. Cînd acest raport crește, crește și randamentul, depășind 70%. La un exces de 10 părți epiclorhidrină, se poate renunța la dizolvant. Se recomandă să se lucreze în atmosferă inertă. Rolul catalizatorului bazic este și acela de a neutraliza acidul clorhidric eliminat în reacție; de aceea el trebuie adăugat în porțiuni, pentru a nu provoca un grad prea avansat de polimerizare. Un studiu interesant al condițiilor de reacție a fost făcut de F. Stoenescu și R. Mihail.

Un alt procedeu constă în utilizarea unor catalizatori tip Friedel-Crafts :

$\sim C_6H_4-OH + CH_2-\underset{\diagdown\,\diagup}{CH}-CH_2Cl \xrightarrow[BF_3]{ZnCl_2} \sim$
$\quad O$

$\longrightarrow \sim C_6H_4-O-CH_2-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_2Cl$

Produsul este apoi tratat cu dehidrohalogenatori : AlO_2^-, ZnO^-, SiO_3^{2-} în mediu anhidru :

$\sim C_6H_4-O-CH_2-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-\underset{\underset{Cl}{|}}{CH_2} \xrightarrow{NaSiO_3}$

$\longrightarrow \sim C_6H_4-O-CH_2-\underset{\diagdown\,\diagup}{CH}-CH_2$
$\quad O$

În acest caz, catalizatorul este un agent electrofil. Aceste fapte dovedesc din nou caracterul aparte al legăturii epoxidice capabilă de a funcționa atît electrofil, cît și nucleofil. În exces de NaOH, are loc formarea de compuși macromoleculari de forma :

$CH_2-\underset{\diagdown\,\diagup}{CH}-CH_2 \left[-O-C_6H_4-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}-C_6H_4-O-CH_2-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_2-\right]_n -O-C_6H_4-CH_2-\underset{\diagdown\,\diagup}{CH}-CH_2$
$\quad O \qquad\qquad\qquad\

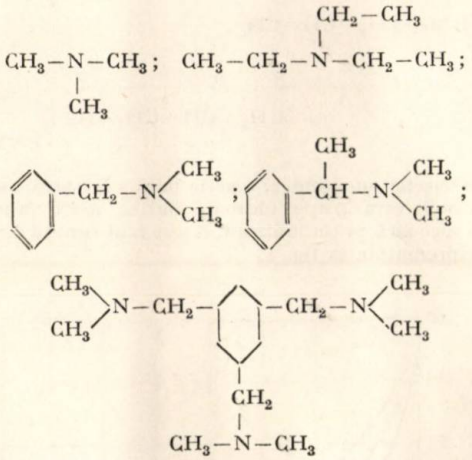
Alți agenți de întărire folosiți curent sînt produse de cianoetilare, ca de exemplu :

$$H_2N-R-NH_2+CH_2=\underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{CH}} \rightarrow H_2N-R-NH-CH_2-CH_2-CN$$

$$H_2N-R-NH_2 + 2CH_2=\underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{CH}} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow NC-CH_2-CH_2-NHRNH-CH_2-CH_2-CN$$

Din clasa aminelor ciclice alifatice, piperidina prezintă cele mai interesante proprietăți. De asemenea, aminele terțiare sau sărurile aminelor terțiare și-au găsit o largă aplicare ca agenți de întărire pentru compușii poliepoxidici. Astfel, s-au folosit cele mai variate amine, ca de exemplu :



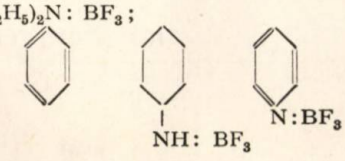
Aminele aromatice sînt des folosite, deoarece dau produse cu o termostabilitate mai ridicată decît aminele alifatice. Amidele sînt folosite mai rar.

S-au căutat substanțe care să pornească întărirea numai la temperatură ridicată, blocînd atomii de azot sau alte grupe reactive, deci permițînd o durată de păstrare mai lungă. Se disting trei tipuri de asemenea substanțe, denumite și catalizatori lenți :

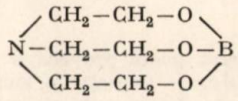
1. Săruri ale aminelor.
2. Complecși de BF_3 + amine.
3. Complecși de amino-borați.

Complecșii de fluorură de bor se descompun numai la temperatură înaltă, deci polimerul poate fi păstrat un timp îndelungat fără să reacționeze. Dintre complecșii cu bor, trebuie menționați următorii :

$F_3B : NH_2-CH_2-CH_3$; $(C_2H_5)_2N : BF_3$;



Dintre borații folosiți mai des sînt cei de tipul următor :



Cu această substanță, întărirea decurge mai lent decît cu aminele, iar accelerarea trebuie făcută cu altă substanță, ca de exemplu cu acetil-acetonat de crom.

Acizii organici folosiți curent drept agenți de întărire sînt cei solubili în compuși macromoleculari epoxidici, ca de exemplu acidul oxalic. Legătura acid-epoxi fiind de tip esteric, este sensibilă la baze. Deoarece anhidridele au o solubilitate mai mare decît acizii, se folosesc mai des drept agenți de întărire. Practic, se folosesc trei tipuri de anhidride.

1. Anhidride solide la temperatura camerei :
   anhidrida ftalică ;
   anhidrida maleică ;
   anhidrida hexahidroftalică ;
   anhidrida piromelitică.
2. Anhidride lichide la temperatura camerei :
   aductul metilat al anhidridei ftalice ;
   anhidridă dodecensuccinică.
3. Anhidride clorurate :
   anhidridă diclor-maleică.

Acizii sulfonici, cum și halogenurile acide, de exemplu : acizii etan-sulfonic, metan-disulfonic, *m*-benzen-disulfonic, ciclopentan-sulfonic în concentrație de 0,1—5 %, realizează întărirea la 15—40°C. Cei mai activi sînt acizii polisulfonici aromatici. Alți acizi, ca acidul fosforil sau fosfatul primar de *n*-butil au, de asemenea, efect catalitic.

Între epoxizi și grupa sulfhidril reacția decurge după următoarea schemă :

$$HS-R-SH + 2\sim CH-CH_2 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \sim CH_2-CH_2-S-R-S-CH_2-CH\sim$$

Se pot obține compuși cu structura :

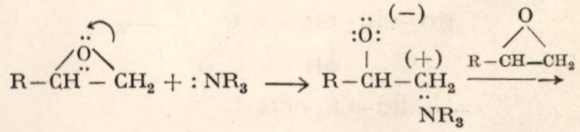
$$HS(CH_2-CH_2-O-CH_2-O-CH_2-CH_2-S-S)_n-$$

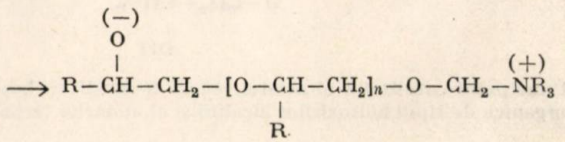
$$-CH_2-CH_2-O-CH_2-O-CH_2-CH_2-SH$$

În acest caz, drept activatori se folosesc 2,4,6-tri (dimetil-amino)fenol, dietilen-triamină, dimetil-amino-propilenă, dimetil amino-metil-fenol, benzil-dimetil-amină, piperidină, dietil-amină, dimetil-amino-propionitril-piridină etc. La ora actuală, poliepoxizii cu conținut de sulf sînt industrializați pe scară largă.

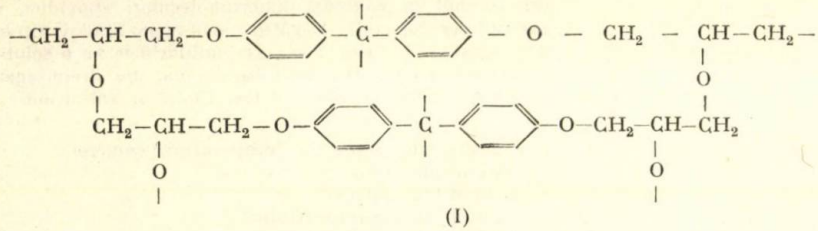
Mecanismul de întărire al poliepoxizilor

Problema mecanismului de întărire al poliepoxizilor este larg dezbătută în literatura de specialitate. S-a constat că ciclul epoxidic poate fi desfăcut sub acțiunea a nenumărați agenți care conțin hidrogen activ și chiar de către acei care sînt agenți nucleofili mai slabi. În cele mai multe cazuri, se admite un mecanism ionic care poate fi reprezentat astfel :

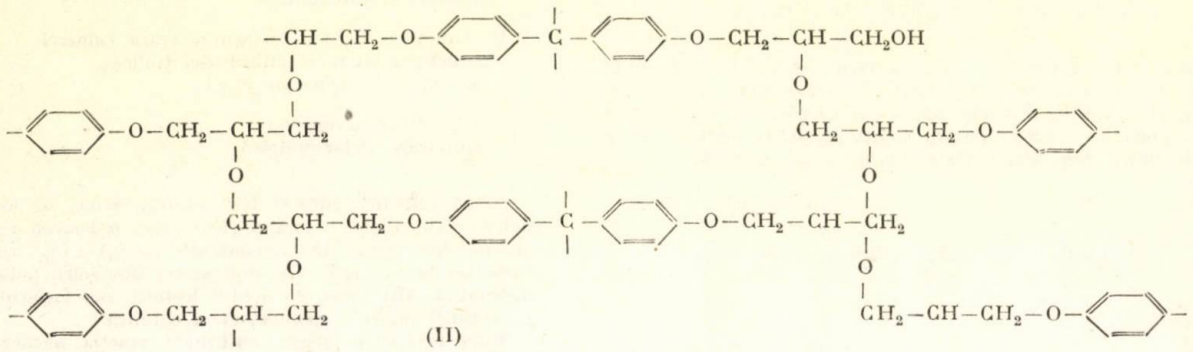




Final, se ajunge la una din structurile următoare :



(I)



(II)

De asemenea, trebuie menționată posibilitatea condensării tridimensionale. Mecanismul este în realitate ceva mai complex, chiar dacă inițierea se face cu ajutorul unei amine terțiare. Nu putem fi siguri că în reacții nu intervin grupele hidroxil ale lanțurilor mai lungi sau eventuale molecule de apă. S-a constat stabilirea unui echilibru între reacțiile concurente. În cele ce urmează se indică pe scurt cîteva posibilități de întrețesere, în funcție de diferite particularități ale agenților de întărire.

Intreţeserea prin grupe -OH

Întrețeserea prin grupe hidroxil se datorește capacității de reacție a grupelor epoxidice care reacționează cu :

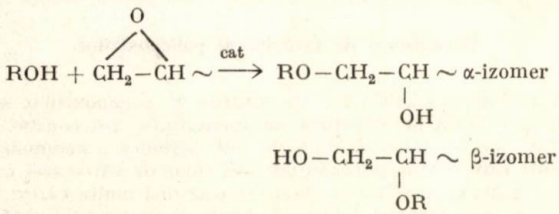
— grupele hidroxil introduse de agentul de întărire sau de agentul de modificare ;

— grupele hidroxil prezente în omologii mai înalți ai diglicidil-eterului ;

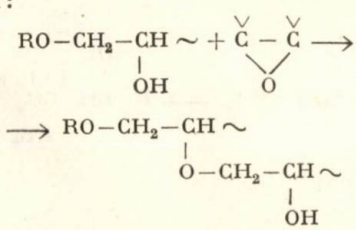
— grupele hidroxil rezultate prin deschiderea ciclului epoxidic ca urmare a întrețeserii ;

— diverse grupe hidroxil prezente în bisfenol, fenol nereacționat, rezorcină, polifenoli etc.

În lipsa unui catalizator, reacția nu are loc nici la 200°C, dar o dată pornită, ea se propagă rapid. Mecanismul probabil este atacul electrofil sau nucleofil asupra ciclului epoxidic :



Ambii izomeri apar cu o grupă hidroxil capabilă de a continua reacția :



Principalul catalizator al acestei reacții îl constituie bazele anorganice de tipul hidroxizilor alcalini și al aminelor terțiare. În cazul bazelor anorganice, reacția pare a fi ionică, adică are loc mai mult prin grupa hidroxil bazică decît prin grupa hidroxil alcoolică puțin ionizată. Acest fapt rezultă din datele cinetice prezentate în fig. 1.

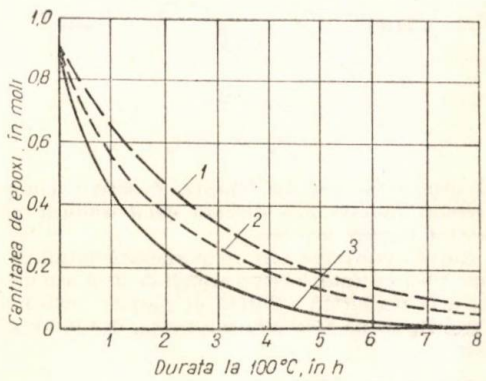
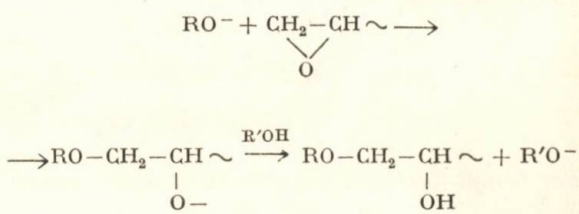


Fig. 1. Cantitatea de epoxi formată în funcție de timp, pentru temperatura de 100°C și catalizator 0,20 % KOH: *1* — 0,25 echiv. OH/epoxi ; *2* — 0,00 echiv. OH/epoxi ; *3* — 1,00 echiv. OH/epoxi.

Mecanismul poate fi în acest caz reprezentat prin schema :



Alcoxidul regenerat poate provoca o nouă reacție. Dacă însă drept catalizator se folosește o amină terțiară, atunci viteza de reacție este determinată de concentrația în alcool regenerat. Datele din fig. 2 indică că reacția are loc preferențial prin grupele hidroxil, amina fiind un agent nucleofil mai slab decît grupa hidroxil.

În acest caz, mecanismul poate fi reprezentat prin următoarea reacție:

$$R_3N + CH_2-CH\sim \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \overset{+}{R_3N}-CH_2-\underset{\underset{O^-}{|}}{CH}\sim \xrightarrow{R'OH} R_3N-CH_2-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}\sim + R'O^-$$

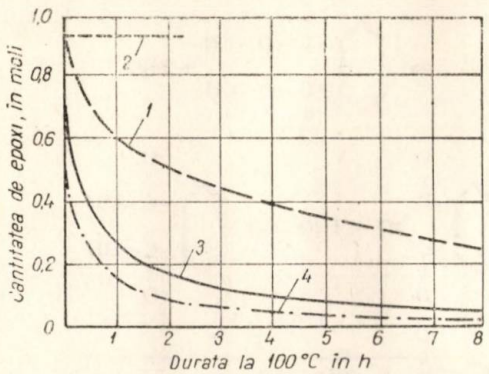


Fig. 2. Cantitatea de epoxi formată în funcție de timp, pentru temperatura de 100°C și catalizator 0,48 % benzil-dimetil-amină:
1 – 0,25 OH/epoxi; *2* – 0,00 OH/epoxi; *3* – 1,00 OH/epoxi; *4* – 2,00 OH/epoxi.

Acest efect catalitic al grupelor hidroxil are o deosebită importanță practică, dacă există un număr mare de grupe epoxi. Trebuie notat că nu toate aminele terțiare pot avea efect catalitic. Cu cît împiedicarea sterică la atomul de azot este

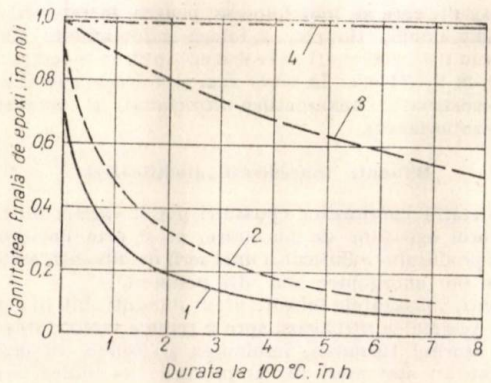


Fig. 3. Cantitatea de epoxi formată în funcție de timp pentru temperatura de 100°C și catalizatori *1*, *2*, *3*, *4* (influența împiedicării sterice asupra activității catalitice a aminelor).

mai mare, cu atît va scădea activitatea catalitică, după cum reiese din curbele prezentate în fig. 3 pentru următorii catalizatori, în ordinea descrescîndă a activității:

1. $C_6H_5-CH_2-N(CH_3)_2$;

2. $C_6H_5-O-CH_2-CHOH-CH_2-N(CH_3)_2$;

3. $C_6H_5-O-CH_2-CHOH-CH_2-N(CH_2-CH_3)_2$;

4. $C_6H_5-O-CH_2-CHOH-CH_2-N\,(CH_2-\underset{\underset{CH_2-CH_3}{|}}{CH}-CH_2-CH_2-CH_3)_2$

Mecanismul de reacție al grupei hidroxil fenolice este similar cu cel al grupei hidroxil alcoolice, cu deosebirea că aici intervine efectul catalitic acid al grupei hidroxil fenolice (fig. 4). Alți catalizatori sînt: sărurile metalelor grele—fluoboratul de zinc, catalizatorii Friedel-Crafts, $BF_3 + NaAlO_2$ etc.

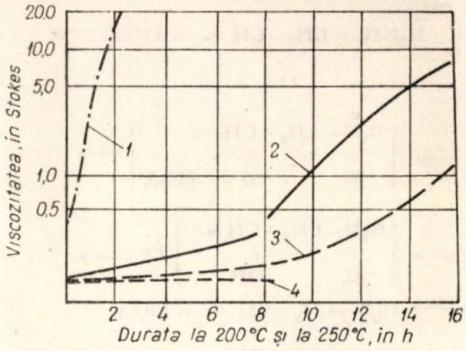


Fig. 4. Influența catalitică a hidroxilului fenolic. Variația viscozității în timp pentru temperatura de 200°C și 250°C:
1 – bisfenol *A*; *2* – dietilen-glicol; *3* – dipropilen-glicol; *4* – pinacol.

Agenți de legătură transversală

Drept agenți de întreținere, se utilizează în acest caz:
– amine primare și secundare polifuncționale;
– acizi dicarboxilici;
– anhidride ale acizilor dicarboxilici;
– polifenoli (bisfenol A, rezorcină).

Amine. Fiecare grupă aminio este capabilă teoretic să reacționeze cu două grupe epoxi:

$$R-NH_2 + CH_2-CH\sim \xrightarrow{(1)} R-\underset{\underset{H}{|}}{N}-CH_2-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}\sim \xrightarrow{\overset{O}{\diagup\!\diagdown}\,CH_2-CH\sim\ (2)}$$

$$\longrightarrow \sim R-N\begin{matrix}\diagup\ CH_2-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}\sim \\ \diagdown\ CH_2-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}\sim\end{matrix}$$

$$\overset{O}{\diagup\!\diagdown}\,CH_2-CH\sim \xrightarrow{(3)} -\underset{\underset{OH}{|}}{CH}\sim \quad \sim O-CH_2-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}\sim$$

În condiții normale reacțiile (1) și (2) predomină avînd viteze egale.

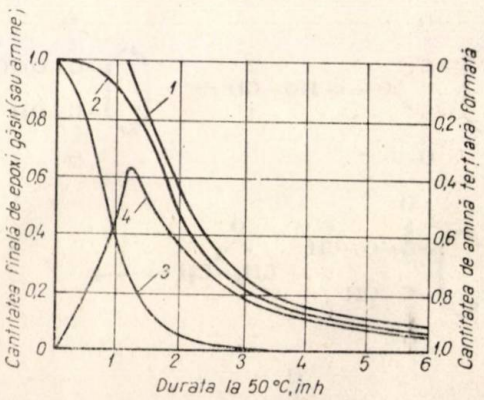
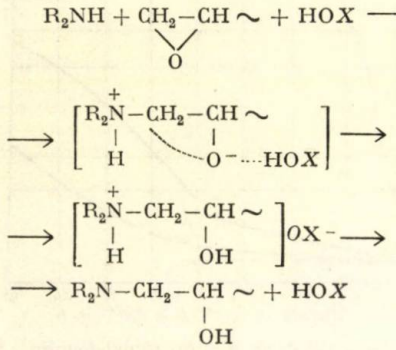


Fig. 5. Reacția dintre cantități echivalente de *n*-butil-amină:
1 – epoxid total; *2* – amine terțiare; *3* – amine secundare.

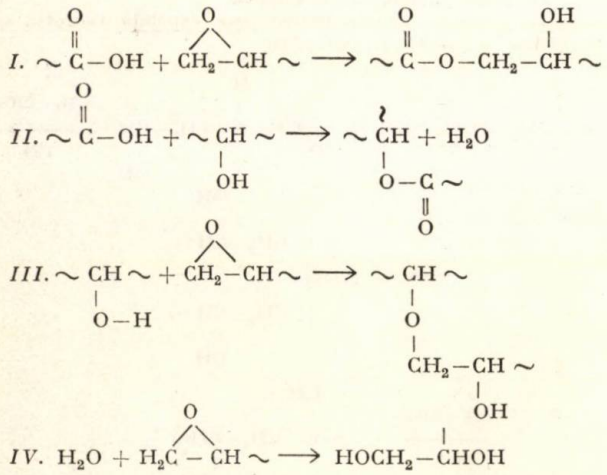
Datorită grupelor hidroxil formate în reacția (1) și (2), compusul este capabil să reacționeze mai departe cu grupele epoxi existente, conform reacției (3).

Reacția grupelor hidroxil cu cele de epoxi are loc în prezență de amine. Totuși, chiar la un exces de 25% epoxi, reacția se produce cu greu. Anumite amine terțiare accelerează această reacție. Urmele de grupe hidroxil fenolice sau alcoolice catalizează reacția epoxilaminei. Accelerarea reacției (3) se poate datora unor legături de hidrogen ce se formează în acest caz:

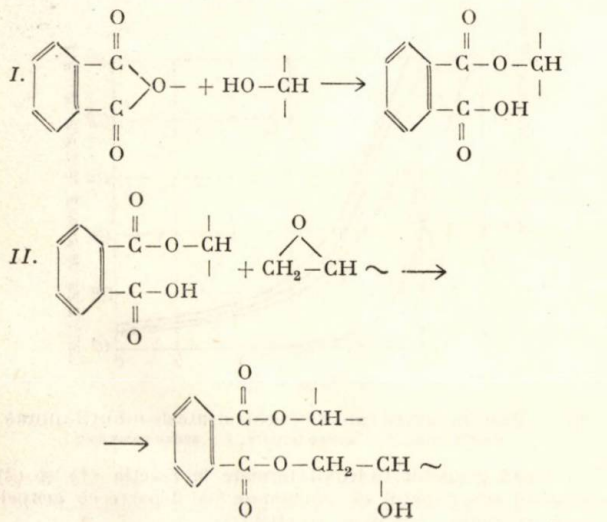


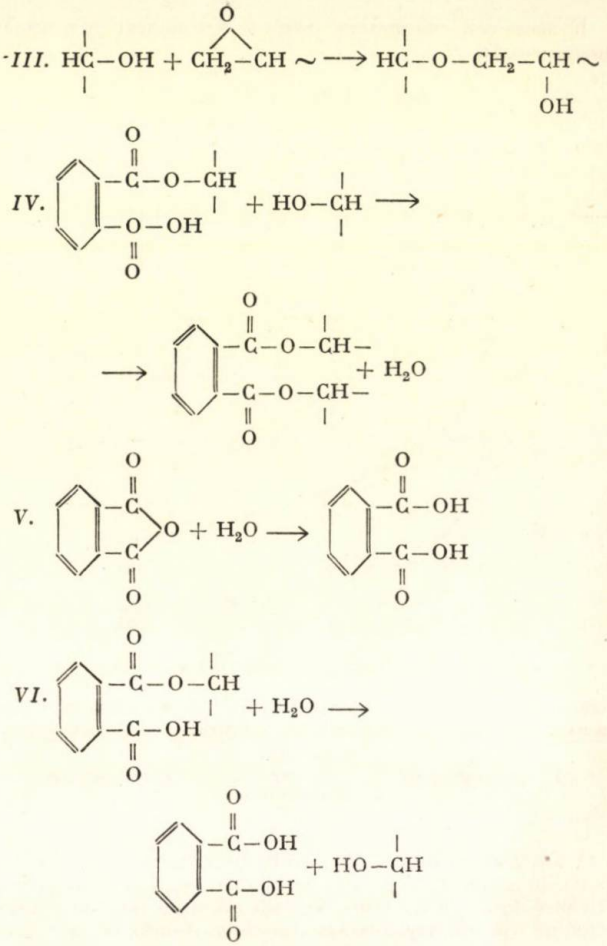
Din acest motiv, fenolul ar putea fi utilizat spre a micșora timpul de gelifiere cu amine secundare și primare. Se constată că amine ce conțin grupe hidroxil (de exemplu aducți cu CH_2-CH_2 \ O /) reacționează mai rapid.

Mecanismul de întrețesere cu acizi organici poate fi reprezentat prin patru căi de reacție:



Anhidride acide. Situația în acest caz este complicată de absența apei și de necesitatea de activare a ciclului anhidridei. Reacțiile care au loc sînt următoarele:



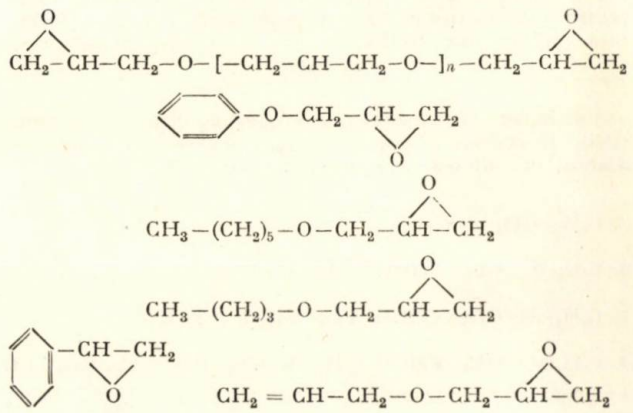


Alți agenți care se mai folosesc pentru întrețesere sînt: uree, adip-amidă, tiouree, *p*-toluen-sulfon-amidă. Cu izocianați sau tiodiizocianați se realizează întăriri la temperatura camerei, în 8—24 ore. În acest caz, se folosesc: metilen-bis-(4-fenil-izocianat), hexametilen-diizocianat și metilen-bis-(4-fenil-izotiocianat).

Diluanți, ingredienți, modificatori

Proprietățile compușilor epoxidici pot fi variate nu numai cu ajutorul agenților de maturare, ci și prin incorporarea în masa produsului neîntărit a unei serii de diluanți, materiale organice sau anorganice sau alți polimeri.

Diluanți. Substanțele folosite drept diluanți sînt, în general, lichide. Acestea se utilizează spre a reduce viscozitatea compușilor ușurînd turnarea, laminarea și lipirea, în prezența unei cantități mai mari de umplutură. Se indică mai jos cîteva substanțe folosite drept diluanți:



În general, se preferă diluanții nereactivi. Datorită noului procedeu de epoxidare cu acid peracetic, numărul diluanților de tip epoxidic crește din ce în ce. Astfel, rezultate interesante se obțin cu dipentan-monoxidul și α-pinen-oxidul. Adaosul de diluanți împiedică și volatilizarea agentului de întărire, fapt util la o serie de adezivi. Trebuie observat că la lucrul (turnare) în vid, este posibil ca diluantul să se volatilizeze. De asemenea, trebuie ținut seamă de puterea de dizolvare a acestor diluanți față de materialele cu care vin în contact.

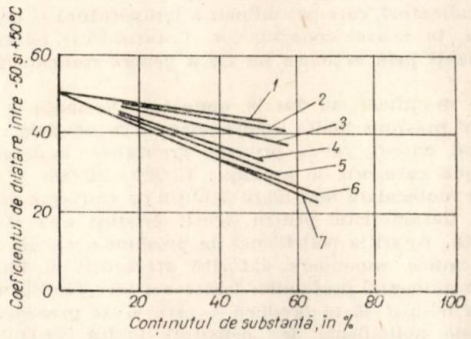


Fig. 6. Influența ingredienților asupra dilatării termice a poliepoxizilor:

1 – cupru praf; *2* – aluminiu praf; *3* – fier praf; *4* – silicat de aluminiu și litiu; *5* – silice; *6* – carbonat de calciu; *7* – oxid de aluminiu.

Pentru a nu modifica proprietățile sistemului, trebuie folosite cantități mici de diluanți. În general, diluanții influențează în mod negativ, deoarece împiedică formarea lanțurilor lungi.

Diluanții inactivi pot fi eliminați în timpul întăririi. Volatilizarea diluantului poate însă crea bule în masa polimerului turnat. Diluanții scad, în general, termostabilitatea și densitatea; cei cu lanț alifatic lung îmbunătățesc elasticitatea și rezistența la șoc.

Ingredienții au rolul de a reduce contracția de volum și efectul exoterm, să mărească conductivitatea termică, să modifice densitatea suprafeței, să îmbunătățească adezivitatea și să schimbe caracteristicile de manipulare, dînd fluiditatea dorită. De asemenea, ei produc o scădere a prețului de cost al produsului. Ingredienții pot fi de natură organică sau anorganică, metalici sau nemetalici. O condiție este ca materialul să fie nereactiv față de compusul respectiv sau față de agentul de întărire (neutru sau slab bazic). Dacă aceasta nu este posibil, atunci trebuie să se modifice calculele stoechiometrice. Astfel, bentonitele fiind foarte alcaline pot accelera reacția de întărire.

De obicei se folosesc ingredienți cu greutate specifică mică, cum sînt azbestul, silicea necomprimată, talcul, pulberea de aluminiu etc. Cu cît o particulă este mai mică, cu atît este incorporată mai ușor. Uneori se folosesc agenți care împiedică depunerea particulelor grele din amestec.

Oxizii metalici și metalele măresc duritatea, în special Al și Al_2O_3. Unii ingredienți fibroși măresc rezistența la șoc. În mediu uscat, mica, azbestul și pulberea de sticlă măresc rezistența la arcul electric; de asemenea și celelalte proprietăți dielectrice sînt îmbunătățite. Bune proprietăți dielectrice conferă ZrO, TiO_2, Al_2O_3, SiO_2. Din punctul de vedere al dilatării termice, unii ingredienți au efect negativ, producînd fie o contractare, fie o dilatare a sistemului. Cîteva exemple se dau în fig. 6.

Umpluturile metalice și nisipul îmbunătățesc conductivitatea termică, dar în defavoarea proprietăților mecanice (nisip). Conținutul de metal nu se poate mări însă prea mult, deoarece metalul — la temperaturi ridicate — poate funcționa ca un catalizator de depolimerizare. Compușii care conțin asemenea ingrediente se folosesc ca adezivi, în special în domeniul temperaturilor înalte. De asemenea, inflamabilitatea materialelor poate fi redusă și prin înglobarea de pulberi metalice. Recent s-a realizat o compoziție poliepoxi-pulbere de plumb care se folosește ca mijloc de protecție contra radiațiilor, inclusiv a neutronilor. Ingredienții pot funcționa și ca materii colorante. Amestecarea se face la cald. Înainte de amestecare, ingredienții se încălzesc spre a elimina impuritățile volatile și gazele.

Modificatori. Datorită adezivității lor, compușii poliepoxidici se folosesc din ce în ce mai mult la acoperiri (lacuri), împreună cu alți polimeri, ca: polifenoli, poliesteri, poliuree polifuran, polimelamine, polimeri vinilici, polimeri fluocarbonici; este vorba, printre alți compuși clasici, și de unii compuși epoxi fluorurați, poliuretani, siliconi și asfalturi. De exemplu, polifenolii măresc termostabilitatea, reduc de asemenea prețul de cost. Cele mai bune combinații modificatoare sînt cele care reacționează cu polimerii epoxidici.

Metode de cercetare și caracterizare

Principalele metode de cercetare și caracterizare a poliepoxizilor sînt: viscozitatea, echivalentul epoxi, echivalentul hidroxil, greutatea moleculară și gradul de polidispersie, temperatura de înmuiere.

Pentru ilustrarea proprietăților compușilor macromoleculari, prezentăm constantele în tabela 3.

Tabela 3

Proprietăți	Poliepoxizi	Poliepoxizi cu sulf
Fizice		
Coeficient de densitate	1,15–1,19	1,15–1,23
Transmisie a căldurii, kcal/h°C.m².cm	14,3–17,3	–
Coeficient de dilatare termică, pe °C	$4,8–9,0.10^{-5}$	$1,98–9,91.10^{-5}$
Absorbție de apă, % (în 24 ore)	0,05–0,12	0,25–0,50
Mecanice		
Modul de elasticitate, kg/cm²	$3,15–3,78.10^{4}$	$0,07–2,45.10^{-4}$
Rezistența limită la rupere, kg/cm²	595–840	210–700
Alungire (la 5,1 cm), %	–	0,1–100
Duritatea după Rokwell	M 80–105	–
Rezistența la șoc după Izod, kg/cm²	1,9 –3,8	10,9–54,4
Rezistența la încovoiere, kg/cm²	1 010–1 290	70 –1 260
Rezistența la compresie, kg/cm²	1 080–1 640	80 –980
Electrice		
Rezistivitate volumetrică, cm	$> 8.10^{12}$	$1,3–15.10^{12}$
Rezistența la străpungere, kV/mm	15,8–19,7	9,3–15,8
Constanta dielectrică la		
60 Hz	3,7 –4,1	2,5–4,5
10^6 Hz	3,4–3,8	3–6
Tangentă de la		
60 Hz	0,001–0,002	0,010–0,040
10^6 Hz	0,020–0,026	0,018–0,090
Rezistență la arc voltaic, s	50 –180	50–180
Termostabilitate		
Temperatura maximă de folosire, °C	149	121–149
Termostabilitate (18,5 kg/cm²), °C	65,5–107	65,5–121
Rezistență chimică	Bună la acizi slabi și la unii acizi tari. Se distruge puțin la baze tari. Alcoolii și hidrocarburile nu au nici o acțiune	

POLIETILENA, POLIPROPILENA, COPOLIMERI

Ing. Cireşica Huch şi dr. Maria Gavăt

Polietilena

Apariţia acestor polimeri este de dată foarte recentă şi, dacă pentru polietilenă se poate lua în considerare un trecut, polipropilena şi copolimerii etilenă-propilenă sînt abia la începutul existenţei lor. Numărul mare de publicaţii şi varietatea lor, precum şi marele număr de patente, dovedesc interesul teoretic şi practic pe care l-a stîrnit problema obţinerii acestor mase plastice.

Polietilena este denumirea generică sub care se cuprind polimeri înalţi de tipul $(-CH_2-)_n$ obţinuţi prin polimerizarea etilenei. Acest polimer este caracterizat atît prin procedeele speciale de obţinere, cît şi prin calităţile lui remarcabile: proprietăţi mecanice şi electrice foarte bune, stabilitate chimică şi termică, impermeabilitate, densitate mică, prelucrare uşoară etc. Spre deosebire de polimerii cunoscuţi, cu domeniu relativ restrîns de aplicare, deoarece numai rareori întrunesc aceste calităţi în ansamblul lor, polietilena a invadat toate ramurile de activitate industrială, imprimînd în anumite domenii un ritm de dezvoltare surprinzător (radar, televiziune etc.).

În 1933 s-a obţinut în laboratoarele I.C.I., în mod întîmplător o cantitate infimă de polimer. Dar de atunci şi pînă astăzi, se poate spune că nu există nici un alt material plastic care să fi cunoscut o dezvoltare atît de rapidă, cel puţin în ce priveşte cantitatea; în 1955, planul de producţie mondial s-a ridicat la 160 000 t, faţă de 330 000 t celelalte mase termoplastice. La sfîrşitul anului 1958, se evaluează producţia de polietilenă la circa 500 000 t, ceea ce reprezintă, faţă de anul 1957, o creştere de 28%, faţă de o creştere de numai 3% pentru toate celelalte mase plastice în general.

Din aceste cifre rezultă că polietilena tinde să deplaseze de pe piaţă, cel puţin parţial, chiar şi materialele plastice consacrate, cum sînt cei doi polimeri de mare tonaj: clorura de polivinil şi polistirenul.

Polietilena se impune ca un material plastic de largă utilizare, nu numai din cauza combinaţiei interesante de calităţi, dar mai cu seamă din cauza unui factor hotărîtor: preţul. La ora actuală, polietilena este cel mai ieftin material plastic produs industrial.

Procedee folosite în industrie

În momentul de faţă, întreaga cantitate de polietilenă ce se fabrică industrial se obţine prin trei procedee distincte:

1. **Procedeul la presiune înaltă.** La baza producţiei de polietilenă a stat pînă în ultimul timp descoperirea lui Fawcett şi Gibson care observă că etilena se transformă în polimeri solizi în prezenţa urmelor de oxigen, la temperaturi şi presiuni ridicate (1933).

Primele rezultate s-au obţinut în cadrul unor studii de activare a anumitor reacţii chimice, prin presiuni foarte înalte. Experimentînd reacţia dintre etilenă şi benzaldehidă, la 200°C şi 1 500 at, s-a observat că, pe lîngă benzaldehidă, care a rămas netransformată, s-a obţinut un produs cu aspect ceros, alb şi dens. Urmele de oxigen care au catalizat reacţia se datorau unor deficienţe de aparatură. Încercările care au urmat într-o aparatură perfect etanşă, nu au dat nici un rezultat. A durat încă cinci ani pînă s-a stabilit rolul oxigenului şi s-au definit condiţiile de reacţie. S-a ajuns la concluzia că mecanismul reacţiei este radicalic şi iniţierea se face prin urmele de oxigen prezente în sistem.

În condiţiile extrem de severe, 1 000 – 2 000 at şi aproximativ 200°C, conversia variază între limitele de 6% pentru 0,01% O_2 şi 25% pentru 0,13% O_2. Polimerizarea decurge pînă la consumarea iniţiatorului, aşa încît conversia pe o singură trecere este limitată riguros de conţinutul de oxigen, care nu poate trece de 0,2%. Peste această concentraţie, transferul căldurii de polimerizare nu mai poate fi controlat, ceea ce face ca reacţia să se desfăşoare violent, exploziv. Etilena trebuie să fie extrem de pură (cel puţin 99,8%).

Transpunerea industrială a acestui procedeu a ridicat o serie de probleme tehnologice, foarte grele, care au putut fi parţial evitate, printr-o serie de variante în care se utilizează:

— Diluanţi, destinaţi să rezolve problema critică a transferului caloric. Se folosesc: gaze, hidrocarburi aromatice şi alifatice, cloruri organice, alcooli, apă.

— Catalizatori, care pot influenţa temperatura şi presiunea de lucru, în sensul coborîrii lor. Catalizatorii folosiţi sînt caracterizaţi prin acţiunea lor de a genera radicali liberi în sistem.

Aceste modificări au dus la cunoscuta variantă a procedeului de presiune înaltă „polimerizarea în emulsie".

În mod curent, în ce priveşte greutatea moleculară se obţin două categorii de produşi: 10 000–20 000 şi 50 000. Greutăţi moleculare mai mari se obţin cu conversii neconvenabile. Caracteristic pentru aceşti produşi este structura ramificată. Apariţia polietilenei de presiune normală, cu calităţi mecanice superioare datorită structurii ei liniare, a iniţiat în domeniul presiunilor înalte noi cercetări. În ultimul timp s-a izbutit să se producă — prin acest procedeu — un alt tip de polietilenă, de „densitate înaltă (H.D.)" (0,95 faţă de 0,92 normal) care prezintă o structură liniară.

2. **Procedeul la presiune medie.** În acest procedeu etilena se polimerizează la produşi macromoleculari la presiuni şi temperaturi moderate, sub 200°C şi sub 80 at, în prezenţă de catalizatori solizi precipitaţi pe suport. Mecanismul de reacţie se desfăşoară în cadrul acestei catalize heterogene tip.

Se cunosc două variante importante, şi anume:

a) Procedeul „Phillips" utilizează oxid de crom (hexavalent), parţial redus, pe un suport de silice-alumină, la temperaturi de circa 150°C şi la 50 at.

b) Procedeul cu trioxid de molibden, parţial redus, la temperaturi sub 100°C şi presiuni sub 100 at. Reducerea se face fie cu gaze la temperaturi mai ridicate, fie cu metale alcaline sau alcalino-pămîntoase, sau cu hidrurile lor. Se adaugă şi activatori din grupa a 5-a şi a 6-a a sistemului periodic.

Tehnologia este comună ambelor procedee: polimerizarea etilenei are loc într-un solvent în care se suspendă catalizatorul şi care serveşte în acelaşi timp drept dizolvant pentru polimer (concentraţie maximă 7–8%), agent de transfer de căldură şi de protejare pentru catalizator, sensibil la urme de oxigen şi umiditate.

Catalizatorul poate fi folosit în pat fix sau în suspensie. Etilena de circa 99% puritate trebuie să fie lipsită de oxigen, bioxid de carbon şi umiditate. Separarea polimerului se face prin răcirea masei de reacţie, filtrare şi uscare. Urmează operaţiile de purificare şi activare, pentru catalizator şi recuperarea solventului. Catalizatorul trebuie regenerat cu o oarecare frecvenţă, prin reducere la temperaturi înalte. Conversia etilenei este practic totală.

Fracţiunea cea mai importantă de polimer obţinut are greutăţi moleculare de 40 000–60 000 (restul polimeri inferiori solizi şi lichizi).

Procedeul de presiune medie este foarte răspîndit. Polietilena produsă prin acest procedeu are o structură practic liniară, ceea ce îi oferă calităţi excepţional de bune, cu mult superioare polietilenelor de presiune înaltă, depăşind chiar polietilenele de presiune normală. O cercetare sistematică a catalizatorilor pentru presiune medie a fost realizată cu rezultate interesante de către un colectiv din ICECHIM.

3. **Procedeul la presiune joasă.** Recent (1955), prof. K. Ziegler şi colaboratorii săi au descoperit acest procedeu de mare răsunet, cu consecinţe foarte importante:

a) Pe plan industrial reduce procesul la o expresie simplă.

b) Se lărgeşte mult domeniul de aplicare al polietilenei, polimerul obţinut avînd calităţi superioare datorite atît structurii ei liniare, cît şi domeniului foarte vast de greutăţi moleculare pe care-l acoperă 10 000–3 000 000, posibilitate pe care nu o are nici unul din procedeele cunoscute.

c) Pe plan ştiinţific, această descoperire a creat baza unor cercetări de o excepţională importanţă în ce priveşte cataliza

și polimerizarea stereospecifică a alfa-olefinelor (lucrările prof G. Natta).

În esență, acest procedeu constă din polimerizarea etilenei prin barbotarea într-un solvent inert, care conține catalizatorul trietil-aluminiu, în prezență de tetraclorură de titan, la o temperatură optimă de circa 70°C. Produsul de reacție se descompune cu alcool și polietilena precipită în solventul organic în care s-a făcut polimerizarea. Se obțin circa 20 g polimer/100 cm^3 solvent, folosindu-se circa 1% catalizator față de polimerul obținut. Spălarea polimerului face obiectul unei serii de brevete care indică în majoritatea cazurilor folosirea soluțiilor metanolice clorhidrice, în diverse variante de tratament, fără ca rezultatele să fie pe deplin satisfăcătoare.

Etilena trebuie să fie de concentrație minimum 95% și total lipsită de urme de sulf, oxigen, bioxid de carbon și apă, față de care sistemul catalitic este deosebit de sensibil. Solventul este un amestec de parafine C_5-C_7 sau mai sus (eventual și indivizi), hidrocarburi aromatice etc. perfect uscate. Randamentul în etilenă este de 95—98%.

În ce privește sistemul catalitic, sînt posibile numeroase combinații, acoperite practic total de Ziegler în patentele lui. Astfel, în locul trietilaluminiului se specifică compuși organo-metalici ai elementelor din grupa a 2-a și a 3-a a sistemului periodic, cu radicali aril sau alchil, eventual substituiți parțial cu halogeni etc. Compusul de metal tranzițional ($TiCl_4$) poate fi și pe bază de Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo și W. Totuși, cel mai eficient compus din această grupă pentru polimerizarea etilenei s-a dovedit a fi tetraclorura de titan.

Mecanismul atribuit (Ziegler, Natta) acestei reacții este anionic, catalizator fiind alchilul de aluminiu. Acestui mecanism i se suprapune efectul catalizei heterogene care are loc la suprafața precipitatului ce rezultă din amestecul celor două componente catalitice. Variind raportul $AlR_3/TiCl_4$ se obțin polimeri de diferite greutăți moleculare.

Procedeul Ziegler a fost studiat în țara noastră de un colectiv al Institutului de Cercetări Chimice (ICECHIM) care a definit parametrii acestei reacții complexe, izbutind să dirijeze între anumite limite greutățile moleculare. Produșii obținuți sînt comparabili cu polietilenele comerciale de presiune normală cunoscute.

O variantă originală a procedeului Ziegler o propune acad. C. D. Nenițescu, pornind de la ipoteza că adevăratul catalizator al reacției Ziegler nu este alchilul de aluminiu, a cărui acțiune se încadrează într-o schemă anionică, ci compusul de titan de forma $RTiCl_3$ R_2TiCl_2 etc., rezultat din reacția alchilului de aluminiu cu tetraclorura de titan. Acești compuși nestabili se scindează punînd în libertate un radical liber, care inițiază reacția ce decurge în continuare după schema obișnuită a unui mecanism radicalic. Apare astfel că alchilul de aluminiu nu are alt rol decît acela de a furniza grupe alchil titanului, rol ce poate fi îndeplinit și de alte combinații reactive alchil metalice. S-a încercat în acest sens cu fenil-sodiu și amil-sodiu, care s-au comportat corespunzător ipotezei. Rezultatele cu amil-sodiu obținute în laborator au fost atît de promițătoare, încît procedeul a fost transpus în stație experimentală la uzinele ICECHIM.

Este interesant de știut că, la ora actuală, ipoteza mecanismului radicalic propus de acad C. D. Nenițescu este folosită în mod frecvent pentru interpretarea reacției de polimerizare.

Acest procedeu stă la baza noului catalizator al lui „Metal-Hydrides" care folosește, în loc de alchil de sodiu, hidrură de sodiu. Se propune încă o serie de variante preparative pe baza acestui procedeu.

Apariția catalizatorilor solubili (1958) reprezintă un pas înainte în evoluția procedeului. Eficiența lor duce la concluzia că selectivitatea sterică a procesului nu este condiționată de o cataliză heterogenă. Apar noi interpretări de mecanisme pe bază de complecși, de care este legat mecanismul de reacție, care poate fi de tip anionic sau radicalic.

Polimerizarea etilenei se face în ultimul timp prin iradiere cu raze α, β, X, neutroni și alte particule cu energie înaltă, deșeuri de la reactorii nucleari lucrînd sau nu la presiune. Eficiența procesului este deocamdată mică, dar acest tip nou de cataliză pare să fie o posibilitate foarte atrăgătoare pentru viitor, mai ales că prezintă avantajul de a obține polimeri total liberi de catalizator și solvent.

În afară de procedeele industriale prezentate, se cunosc și alte metode pentru obținerea polietilenei. De exemplu, „polimetilena" preparată din diazometan este o veritabilă polietilenă perfect liniară, practic total cristalină. Evident că nu poate prezenta un interes comercial, dar prezintă un interes teoretic, deoarece permite sinteze de compuși de structură cunoscută prin alegerea compușilor diazo corespunzători, variind catenele de ramificare. S-au putut trage astfel concluzii mai strînse asupra relației dintre structura și proprietățile polietilenelor.

Structură. Proprietăți

Proprietățile polimerului sînt determinate de două aspecte ale structurii moleculare:

— forma lanțului polimer (liniaritate — ramificare);

— lungimea lanțului polimer (greutate moleculară și grad de dispersie).

Liniaritatea determină la rîndul ei un factor de ansamblu, și anume: aranjarea lanțurilor polimere în regiuni organizate cristaline. Această textură specială denumită „cristalinitate" reprezintă un criteriu de calitate, care și-a cîștigat toată importanța la caracterizarea polimerilor stereospecifici.

Polietilena poate fi privită ca un material flexibil, plastic, autoîntărit prin armătura de cristalite. Dacă s-ar putea obține o polietilenă perfect amorfă, aceasta ar trebui să arate ca un cauciuc moale.

Pentru determinarea structurii se utilizează metoda razelor X și analiza în infraroșu. Greutatea moleculară se calculează din relațiile viscoziometrice uzuale cu constantele specifice polimerului respectiv.

S-a găsit astfel că diversele procedee dau polimeri de cristalinitate, densitate, punct de topire diferite, funcții evidente de ramificare fig. 1. Polietilena de presiune înaltă prezintă pe

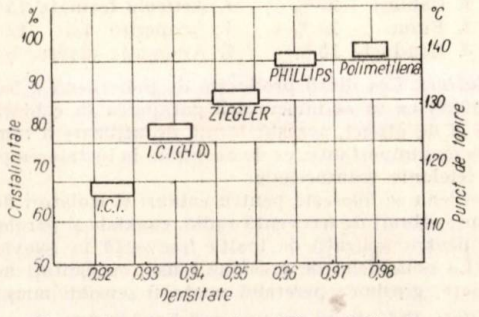


Fig. 1. Reprezentarea schematică a polietilenelor.

atomi de carbon, 21 grupe metil, pe cînd polietilenele de presiune joasă și medie, au respectiv 3 și 1,5. Ramificarea împiedică în mare măsură exercitarea forțelor intramoleculare și diminuează anumite calități fizice, funcționale sau mecanice ale polimerului. Lungimea lanțului polimer dirijează rezistența la întindere și flexibilitatea, funcție de temperatură etc., deoarece în aceste proprietăți este implicată catena prin cantitatea merilor ei, printr-o mișcare de întindere a polimerului.

Tabela 1

Proprietăți	Presiune înaltă	Presiune joasă
Cristalinitate, %	60	85
Densitate, 20°C	0,92	0,95
Temperatura de topire, °C	115	133
Indice de topire (MI) ASTM 1238—521	20	0,5
Rezistență la rupere, kg/cm^2	150	400
Rezistență la curgere, kg/cm^2	80	300
Rezistență Izod, kg/cm	14	1
Modul de elasticitate, kg/cm^2	1 700	12 000
Cifră Vicat, °C	83	116
Temperatură minimă de lucru, °C	−30	−70

Polietilena de presiune joasă, care se caracterizează prin cristalinitate ridicată și greutăți moleculare ridicate, se

plasează în general, pe o treaptă superioară de utilizare.

În diversele aplicații trebuie să se țină seama de interdependența tuturor acestor aspecte. Chiar cristalinitatea trebuie limitată uneori la ușurința de prelucrare a polimerului, condiționată de prezența unei anumite proporții de material amorf.

Proprietățile electrice ale polietilenei sînt excepțional de bune pentru toate tipurile de produse. Este considerată ca un izolant practic ideal, la care polietilenele de presiune joasă și medie suprapun calitățile lor mecanice superioare.

Tabela 2

Proprietăți	Valoarea	ASTM
Rezistivitate volumetrică, ohm/cm	10^{-5}	D.149–40
Constanta dielectrică (pentru toate frecvențele)	2,3	D.150–42
Unghi de pierdere dielectrică	3.10^{-4}	–
Factor de putere (pentru toate frecvențele)	0,0005	D.150–42
Tensiune de străpungere, v/mm	40 000	–

În mod curent însă, polietilena de presiune joasă prezintă un factor de putere mai mare și o pierdere dielectrică de circa zece ori mai mare, din cauza urmelor de catalizator care impurifică produsul.

Față de agenți chimici și îmbătrînire, polietilena prezintă rezistență cu totul deosebită, superioară încă la polimerii de densitate înaltă. Deși o hidrocarbură pură, polietilena este susceptibilă la oxidare termică sau fotochimică. Prezența antioxidanților, indicată pentru prevenirea degradării termice, este ineficace în prezența luminii. În acest caz, se utilizează pentru ecranarea materialului negrul de fum.

Utilizări

O distribuire a producției de polietilenă între diferitele domenii de utilizare este aproximativ următoarea:

1. Cabluri	25%	*4.* Articole formate	15%
2. Filme	25%	*5.* Acoperire foi	12%
3. Conducte	15%	*6.* Ambalaje diverse	8%

1. *Cabluri.* Cea dintîi producție de polietilenă a fost utilizată (1939) ca să se înlocuiască gutaperca în cablurile submarine și de atunci, această formă de utilizare a rămas una din cele mai importante, ca de exemplu la instalarea primului cablu telefonic transoceanic.

Polietilena se folosește pentru cabluri și izolatori de înaltă tensiune; cabluri de frecvență radio, coaxiale și paralele; dielectric pentru aplicații de înaltă frecvență în televiziune și radar. La polietilena de presiune joasă, cu calități mecanice superioare, grosimea peretelui poate fi sensibil micșorată.

2. *Filme.* Polietilena are cea mai bună putere de acoperire dintre toți polimerii cunoscuți: 450 000 cm^2/kg. Filmul este extrem de răspîndit pentru ambalaje de textile, articole alimentare, chimicale. În agricultură, filmul își găsește o largă aplicare: căptușirea șanțurilor de irigație, cînd simple gropi devin rezervoare, bazine; improvizarea de hambare, semințele se acoperă la locul recoltei etc. Serele acoperite cu foi subțiri și cu pereți dubli au dat rezultate foarte bune. Cu filme și plăci ce se sudează foarte bine se căptușesc rezervoare și bazine de beton, lemn sau metal, se fac diverse izolații în construcții, pentru fundații; acoperiri de betoane care fac priză la temperaturi scăzute sau sub ploaie.

3. *Conducte.* Polietilena se folosește la distribuirea apei, fiind un material ușor, cu frecare mică la curgere și nu favorizează depunerile de calcar. Nu prezintă pericol de înghеț, deoarece dilatarea ei liniară, la 0°C, este de circa 15%, față de 3% la apă.

Rezistența chimică mare a făcut să fie utilizată pe scară largă în industria chimică. Din cauza rigidității mari, se pot face tuburi de 150 m lungime, ceea ce este avantajos în anumite montaje, economisind manoperă, fitinguri și timp de execuție. Se fac conducte de drenare în industrii, laboratoare și locuințe.

Tehnica obișnuită pentru obținerea de conducte este formarea prin extrudere. Tuburi cu diametre mai mari (40–90 cm) se obțin printr-un procedeu de turnare centrifugală.

4. *Obiecte formate.* Din polietilenă se obține o gamă foarte variată de produse de mare succes, mai ales că se pretează la colorare în nuanțe foarte frumoase. Se produc astfel: jucării, obiecte de toaletă, obiecte de uz casnic, utensile de laborator și chirurgie etc. cu o varietate foarte mare. Tehnica obișnuită de lucru este formarea în prese de injecție.

5. *Acoperire — foaie.* Această operație constă în aplicarea unui strat protector foarte subțire peste suprafețele flexibile (celofan, hîrtie, foi de metal) prin extrudere sau laminare. Astfel, baza de aplicare oferă stabilitatea dimensională, iar polietilena, ecranul de protecție.

Problema acoperirii cu un strat de protecție se pune și la diverse instalații, rezervoare etc. pentru a evita folosirea de oțeluri sau metale speciale. Tehnica de lucru constă în stropirea polietilenei topite cu un dispozitiv special sau — dacă este posibil — pulverizarea polimerului praf pe obiectul încălzit la 300–400°C. Pentru piese mici, se utilizează înmuierea obiectului în polietilena topită (fitinguri, aripi de ventilator etc.). Avantajul acestor metode este că se pot îmbrăca suprafețe foarte complicate, imposibil de acoperit altfel.

6. *Ambalaje.* Din polietilenă se fabrică în acest domeniu: bidoane, butoaie, recipienți de tot felul. Acest sistem de ambalaj oferă siguranță la manipulare și după golirea conținutului se pot presa la un volum mic, simplificînd astfel transportul.

7. *Diverse.*

a) Fibrele de polietilenă, deși sînt comparabile ca rezistență cu nylonul, nu s-au impus pe piața textilelor de uz curent din cauza senzației de „ceară" la pipăit și la purtat. Se utilizează pe scară mare pentru corzi, odgoane, veste de înotat și ca țesături cu bună rezistență chimică.

b) Adaosuri. Polietilena adăugată în anumite proporții în cauciucul natural îi mărește rezistența apreciabil. Dar și polietilena își poate ameliora anumite însușiri prin înglobarea altor materiale. Astfel, poliizobutilena îi dă mai multă flexibilitate la temperaturi joase; un adaos de pînă la 50% negru de fum îi dă stabilitate termică mai mare și îi mărește rezistența la solvenți, micșorîndu-i și prețul (negrul de fum este de șase ori mai ieftin ca polietilena). Se adaugă polietilenă în compoziția de suprafață a șoselelor, în regiunile cu temperatură de regim scăzută (Canada, Norvegia). Numai această utilizare singură îi asigură polietilenei o utilizare de proporții foarte mari.

c) Polietilena modificată servește în anumite scopuri speciale, datorită noilor însușiri ce apar în urma unor anumite tratamente (iradiere, clorosulfonare etc.).

Această prezentare nu a putut atinge decît aspecte cu totul generale ale utilizării polietilenei. Domeniile de aplicare expuse sînt mai mult o indicație de ceea ce se face în prezent.

Polietilena este încă un produs nou și este practic imposibil să se definească o limită a aspectului economic al problemei. Se poate însă prevedea că atît în ceea ce privește sinteza polietilenei, cît și a domeniilor de utilizare ale acestui material, vor mai interveni multe schimbări. Dar, chiar numai cu posibilitățile actuale, se poate trage concluzia că polietilena va domina piața materialelor plastice.

POLIPROPILENA

Încercări de a polimeriza și alte α -olefine au fost făcute aproape simultan cu cele de polimerizare a etilenei. În acest domeniu, lucrări de o excepțională valoare teoretică și practică, au fost făcute de profesorul G. Natta și colaboratorii, începînd din 1955 și continuate și în prezent.

În primele lucrări s-au expus rezultatele experimentale și concluziile teoretice asupra sintezei polimerilor liniari cristalini ai α-olefinelor (și ai stirenului).

Pentru ca un proces de polimerizare a unui monomer de tipul $CH_2 = CHR$ să poată duce la formarea unei macromolecule cu o anumită structură, el trebuie să se desfășoare după un mecanism care prezintă o particularitate selectivă nu numai în determinarea unei înlănțuiri regulate cap-coadă a unității monomerului în catena principală a polimerului, dar chiar să dirijeze fiecare unitate nouă, care se adiționează, pentru ca aceasta să se așeze în mod determinat steric. Un astfel de proces a fost denumit „stereospecific" și catalizatorii care îl produc „stereospecifici". Asemenea catalizatori

sînt catalizatori de tip Ziegler şi constau din alchil-aluminiu, triclorură de titan, care le conferă o înaltă stereospecificitate. Cu aceşti catalizatori s-au polimerizat: propilena, butilena, hexena etc. Se pot obţine polimeri cu proprietăţi diferite în funcţie de gradul de cristalinitate, grad care poate fi dirijat prin modul de preparare a catalizatorului. Orientarea catenelor poate fi de trei feluri, după cum este situat

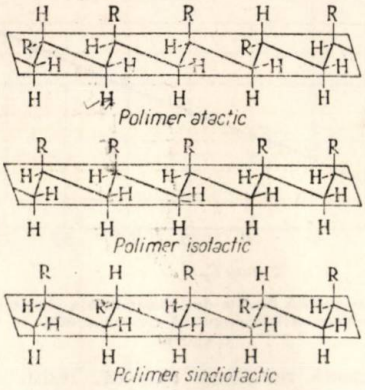


Fig. 2.

substituentul monomerului vinilic ($CH_2 = CH\text{-}R$). Polimerii atactici au un grad de cristalinitate mai redus (numai 40 %) şi un punct de topire mai mic şi sînt solubili în hidrocarburi. Polimerii sindiotactici au cristalinitate 100 %, densitatea cea mai mare 0,97, sînt insolubili în hidrocarburi (benzină, ciclohexan, benzen). Polimerii izotactici au valori mai mari pentru aceste caracteristici decît cei sindiotactici.

Într-o serie de note publicate între anii 1957 — 1958 s-a studiat reacţia de polimerizare izotactică a propilenei. S-au expus rezultatele studiului cinetic al acestei polimerizări cu un sistem catalitic, constituit din $TiCl_3$ cristalină (modificaţie violetă) suspendată într-o soluţie heptanică de trietilaluminiu, în intervalul de temperatură 31—70°C şi presiune parţială de 450—2 200 mm col Hg. Un prim rezultat a fost caracterul catalitic heterogen al acestei reacţii faţă de $TiCl_3$. Pentru determinarea vitezei globale a polimerizării, s-au stabilit factorii care o influenţează. S-a constatat că mersul reacţiei depinde de temperatura şi de concentraţia catalizatorului, factori care determină procesele de creştere şi de rupere ale catenei polimerilor. S-a determinat energia de activare a procesului de polimerizare la o valoare de 11—14 kcal/mol. Raportul între viteza de rupere şi aceea de creştere este mai mare pentru moleculele atactice (care se formează în mici cantităţi în timpul polimerizării, dar cu mecanism cinetic asemănător) decît pentru cele izotactice.

Scăderea greutăţii moleculare se atribuie proceselor de rupere ale catenelor în creştere, dependente de concentraţia în soluţie a compuşilor organo-metalici şi a complecşilor de titan obţinuţi. Factorii care influenţează greutatea moleculară influenţează, bineînţeles, şi proprietăţile mecanice ale polimerului obţinut.

Într-o lucrare de sinteză, Lunarciaskaia I. A. arată că, pe baza acestor studii, s-au putut fabrica două tipuri distincte pe polipropilenă : *a*) Moplen-1 (M—1) cu greutate moleculară relativ mică (80 000), care are fluiditate mare în stare topită şi poate fi utilizat la confecţionarea peliculelor, filmelor, flacoanelor etc. şi *b*) Moplen-2 (M—2) care are greutate moleculară mai mare (150 000) şi se prelucrează uşor prin suflare cu ajutorul unui utilaj special. Ambele tipuri de polipropilenă se caracterizează printr-o stabilitate termică mare, putînd fi folosite pînă la 150°C. Ele au, de asemenea, o mare rezistenţă faţă de cei mai mulţi agenţi chimici. Peliculele subţiri de Moplen, supuse unei răciri rapide, după formare, sînt foarte rezistente şi au o transparenţă mult mai bună decît a polietilenei.

Avantajul de a avea un punct de topire mai ridicat decît al polietilenei face polipropilena aptă pentru confecţionarea fibrelor sintetice şi a obiectelor care trebuie să reziste la sterilizare. Se poate astfel produce polipropilenă cu p.t. 140—190°C prin polimerizarea propilenei la 7—140 at, în prezenţa unui catalizator de trialchil-aluminiu, halogenură de dialchil-aluminiu şi tetraclorură de titan, utilizînd ca mediu de reacţie hidrocarburi lichide. Se mai poate polimeriza propilena în contact cu un mediu de reacţie obţinut prin reacţia dintre un alchil-litiu şi un trialchil-aluminiu şi tratarea produsului de reacţie cu tetrahalogenură de titan. Prin mărirea proporţiei de alchil-litiu se obţin cantităţi mai mari de produs cristalin. Este preferabil ca reacţia să fie făcută într-un mediu de hidrocarbură lichidă. G. A. Razuvaev şi colaboratorii polimerizează propilena cu catalizatori pe bază de compuşi organozinc.

Polipropilena fiind o hidrocarbură înalt moleculară are absorbţie mică de apă, proprietăţi electrice bune şi chiar la greutăţi moleculare mari ($\eta > 10$); polipropilena are curgere bună şi se comportă bine la prelucrarea prin injecţie şi extrudere. Din tabela 3 se vede că polipropilena se situează între masele plastice moi, flexibile către cele tari şi este la limita inferioară a polimerilor rigizi.

Tabela 3
PROPRIETĂŢILE UNOR MASE PLASTICE, LA 20°C

Substanţa	Densitatea, g/cm³	Rezistenţa la întindere, kg/cm²	Duritatea cu bila, kg/cm²	Rezilienţa, kg. cm/cm²
Polietilenă presiune înaltă (I.d.)	0,92	160	100	30
Polietilenă presiune joasă (h.d.)	0,96	250	350	30
Polipropilenă	0,90	350	650	10
Clorură de polivinil	1,38	550	1 000	5
Polistiren	1,05	500	1 200	2—3
Polimetacrilat de metil	1,18	700	1 200	1—3
Poliamide	1,13	750	700	10

În urma cercetării caracteristicilor tehnice ale Moplenului, în comparaţie cu alţi polimeri liniari, se constată că polipropilena are caracteristici superioare.

Se prevede pentru polipropilenă o mărire a producţiei şi o lărgire a domeniului de utilizare, datorită faptului că monomerul este disponibil în cantităţi foarte mari şi că polimerul are însuşiri fizico-mecanice bune şi o prelucrare uşoară.

Copolimeri etilenă — propilenă

Una dintre problemele care preocupă industria modernă este obţinerea elastomerilor sintetici, care să aibă proprietăţile cauciucului natural, dar o rezistenţă chimică mai bună. Cauciucurile sintetice obţinute pînă în prezent, deşi corespund cerinţelor, nu au atins încă proprietăţile cauciucului natural. „Buna S" nu are revenire elastică tot atît de bună ca a celui natural şi nici rezistenţă la rupere în absenţa umpluturilor active. Aceste deficienţe se datoresc neregularităţii catenei. Cauciucurile obţinute din izopren şi butadienă cu catalizatori stereospecifici au proprietăţi elastice bune şi chiar superioare celui natural, dar conţin un număr prea mare de duble legături.

Rezultate surprinzătoare s-au obţinut recent prin copolimerizarea etilenei cu α-olefine. S-au obţinut copolimeri amorfi complet sau aproape total constituiţi din unităţi monomere saturate, practic lipsite de grupe polare, cu bune proprietăţi elastomere. Ideea de bază a acestor sinteze a fost transformarea catenei unui polimer etilenic cristalin, lipsit de flexibilitate, într-unul cu flexibilitate. În acelaşi scop s-a încercat întreruperea regularităţii catenei prin clorurare sau sulfoclorurare. Un procent de 28—30 % clor (Hypalon) micşorează cristalinitatea polietilenei şi cauciucul obţinut are bune proprietăţi elastice la deformări lente, dar din cauza clorului este puţin flexibil, catenele au tendinţă de asociere prin prezenţa grupelor polare, consecinţa fiind un deficit al proprietăţilor dinamice. S-a mai încercat reducerea cristalinităţii într-o catenă polietilenică prin înlocuirea atomilor de hidrogen cu grupe CH_3. S-au preparat astfel copolimeri de etilenă cu propilenă, butenă, butadienă. Proprietăţile dinamice ale acestor copolimeri sînt bune chiar la temperaturi joase. Flexibilitatea unei astfel de macromolecule creşte cu concentraţia în etilenă. Faţă de polidiolefine, ei au avantajul unei stabilităţi mai mari la agenţii atmosferici şi la îmbătrînire şi un cost mai mic al materiei prime.

În acest domeniu, profesorul G. Natta a adus, de asemenea, o însemnată contribuţie. În notele publicate în 1958 se

expun condițiile experimentale pentru prepararea de copolimeri amorfi etilenă-propilenă, cu greutate moleculară mare, lipsiți de omopolimeri, utilizînd catalizatori preparați din

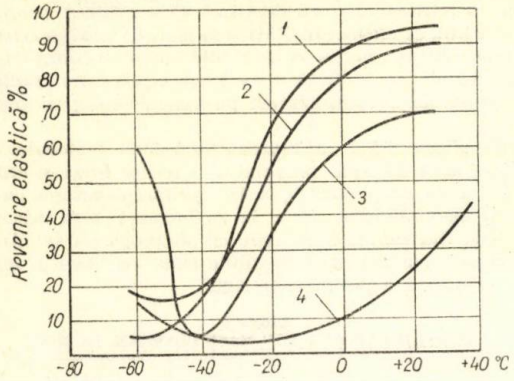


Fig. 3. Temperatura de minimă revenire elastică în funcție de conținutul în etilenă a copolimerilor etilenă-propilenă.

trialchil-aluminiu și $TiCl_3$, respectiv trialchil-aluminiu și diferite cloruri de titan. Pe baza rezultatelor acestor lucrări se întreprinde studiul proprietăților elastomere ale copolimerilor etilenă-propilenă, din care reiese că proprietățile visco-elastice ale copolimerilor amorfi etilenă-propilenă diferă mult de cele ale copolimerilor cristalini și de cele ale amestecurilor mecanice ale celor doi omopolimeri. Proprietățile mecanice sînt bune chiar la temperaturi mai scăzute; flexibilitatea macromoleculei crește cu creșterea conținutului în etilenă, întovărășită de o scădere a minimului de revenire elastică.

Pe baza acestor rezultate excelente, se prevede că acești copolimeri vor găsi o vastă posibilitate de utilizare ca materie primă pentru producerea de cauciucuri vulcanizate, dacă se utilizează o metodă convenabilă de reticulare. La Congresul național de chimie, ținut la Torino între 26 mai și 2 iunie 1958 prof. G. N a t t a a enunțat că asemenea legături cu puncte între catenele polimerilor etilenă-propilenă pot fi obținute prin diverse metode și conduc la produși vulcanizați, care

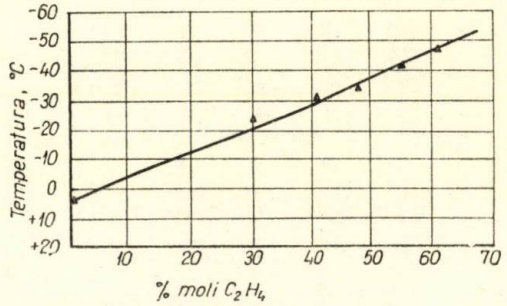


Fig. 4. Revenire elastică funcție de temperatură a elastomerilor diverși față de un copolimer etilenă-propilenă conținînd 63% în moli etilenă ($[\eta]$) = 5.

prezintă excelentă rezistență chimică, rezistență mare la tracțiune și proprietăți elastice bune. Acestia își ameliorează proprietățile mecanice prin adaos de umpluturi active (negru de fum sau silice) sau prin amestecarea cu plastifianti solizi. Un copolimer 50% propilenă, 50% etilenă cu viscozitate intrinsecă de circa 4, șarjat cu 45 părți negru de fum, prezintă după vulcanizare o rezistență la tracțiune de 300—400 kg/cm², alungire la rupere 500 — 600%, duritate de 50 — 70° Shore A și o rezilienă la temperatura ambiantă de 50—70%.

Lucrările în acest domeniu continuă într-un ritm deosebit, date fiind speranțele puse în această nouă clasă de produși macromoleculari.

NORME DE ANALIZĂ PENTRU MASELE PLASTICE

Ing. Rodica Istrățoiu

Dezvoltarea continuă a producției de mase plastice în țara noastră impune un atent control, atît în ceea ce privește indicii de consum ai fabricației, cît și în ce privește calitatea finală a produselor.

În realizarea acestui control, un rol important au metodele moderne de analiză a produșilor macromoleculari.

Pentru a face o descriere completă a metodelor de analiză a maselor plastice, ar trebui să se vorbească despre toți polimerii și toți compușii auxiliari care intră în prelucrarea maselor plastice. Deoarece, în felul acesta ar fi nevoie de un spațiu mult prea mare — există volume întregi care tratează acest subiect — lucrarea de față va cuprinde numai un punct de vedere general asupra metodelor de identificare și de analiză, punîndu-se accentul pe cele mai recente.

Pentru materiale auxiliare, se va arăta numai separarea lor de masele plastice, aceasta fiind indispensabilă pentru a permite studiul analitic al polimerului de bază.

1. Separarea auxiliarilor se face, în general, prin dizolvarea în solvenți adecvați cu acțiune selectivă; în general se utilizează eterul pentru extracția plastifianților, operația efectuîndu-se într-un Soxhlet, timpul de extracție depinzînd de starea de diviziune în care se găsește substanța de analizat.

Trebuie menționat că există cazuri — destul de rare — ca de exemplu la poliesterii cu greutate moleculară mică, care se extrag greu și incomplet.

În același timp cu plastifianții, se extrag și unii stabilizatori (termici sau de lumină), precum și alți produși (ceruri, coloranți etc.).

Îndepărtarea umpluturii se face prin dizolvarea materialului plastic într-un solvent (de exemplu tetrahidrofuranul) și centrifugare ulterioară. Prin precipitare cu nesolvenți (apă, alcoolii etilic, metilic) polimerul se recuperează aproape total.

Polimerii insolubili în solvenți organici pot fi atacați cu alți reactivi.

Insolubilitatea unei substanțe constitue și ea un criteriu de identificare importantă și este caracteristică rețelelor tridimensionale întîlnite la rășinile termorigide (fenolformaldehidice), deși unele mase plastice, ca de exemplu tetrafluoretilena, sînt de asemenea rezistente la chimicale și atît de puțin fuzibile încît aparent se comportă ca și termorigidele.

2. Înainte de a se face o analiză cantitativă asupra unui material, sînt anumite probe calitative care pot da o orientare asupra naturii lui.

a) Astfel, simplul examen (tabela 1) al unor mase plastice poate duce imediat la rezultatul căutat: polietilena și politetrafluoretilena sînt caracteristice prin „tușeul lor" parafinos, polistirenul se comportă foarte caracteristic la șoc. Acetalii polivinilici se prezintă sub formă de pulberi granuloase, acetatul de polivinil se prezintă ca un produs moale și transparent, polimetacrilatul de metil are aspect sticlos, poliacrilatul de metil este aproape alb, poliacrilatul de etil are aspectul de cauciuc, iar poliacrilatul de butil este foarte alb.

Greutățile specifice pot, de asemenea, caracteriza un polimer: polietilena, polipropilena, poliizobutilena, au greutate specifică mai mică decît 1 (0,9—1), deci sînt mai ușoare decît apa, în timp ce polistirenul, acetalii polivinilici, clorura de polivinil și derivații ei, poliacrilații etc. sînt mai grei decît apa, avînd o greutate specifică între 1,05 și 1,4.

b) Comportarea la flacără aduce, de asemenea, indicații prețioase. Faptul că rășina arde sau nu, prezența sau absența fumului, proprietățile produșilor de pirogenare, mirosul lor caracterizînd prezența monomerilor, aciditatea vaporilor etc. sînt primele probe care se fac asupra maselor plastice. Aceste

încercări nu sînt suficiente, însă de multe ori analiza confirmă interpretarea rezultatelor testelor.

Astfel, polietilena arde cu o flacără cu funingine, după o prealabilă topire. Poliizobutilena este foarte inflamabilă, fiind denumită pentru aceasta chiar „petrol dur", iar prin depolimerizare prin distilare uscată, dă produşi inferiori dimeri, pentameri; polistirenul prin depolimerizare termică

Tabela 1

PROPRIETĂŢI GENERALE ALE MASELOR PLASTICE CE POT FI RECUNOSCUTE PRIN SIMPLU EXAMEN

Masa plastică	Ulei os lichid	Ulei os cleios	Moale cleios	Moale transparent	Moale opac	Semi-moale transparent	Semi-moale opac	Elastic	Cornos, dur, transparent	Cornos, dur, opac	Asemănător pielii	Dur, sticlos, transparent	Sticlos, colorat	Asemănător ceramicii	Idem, umplut vizibil	Proprietăţi speciale
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Polietilenă				×	×	×	×									
Poliizobutilenă	×	×	×		×			×								
Polistiren							×	spumă				×	×			
Poliamide							×			×	×					
Clorură de polivinil, dură									×	×						
Clorură de polivinil, plastifiată				×	×		×	×			×					
Clorură de polivinilidenă											×					
Eteri polivinilici																
Acetat de polivinil	×	×	×	×	×	×	×									
Acetali polivinilici																
Alcool polivinilic																
Polimetacrilaţi												×	×			
Politetrafluor-etilena										×	×					
Politrifluor-cloretilena										×	×					
Polibutadiena									×		×	×				
Policloropren					×				×		×	×				
Răşini poliesterice	×	×									×	×	×	×	×	×
Răşini epoxi	×	×								×	×		×	×	×	×

duce la recuperarea monomerului cu miros specific, iar prin ardere, arde cu o flacără gălbuie, avînd de asemenea miros caracteristic de stiren; clorura de polivinil arde cu o flacără incoloră, degajînd acid clorhidric (sensibil la hîrtia de turnesol), nu se depolimerizează termic; acetatul de polivinil arde puţin, devenind albicios, iar la distilare uscată se descompune dînd un miros de acid acetic; fenoplastele, prin distilare uscată regenerează fenolul şi formaldehida, iar aminoplastele prin descopunere termică sau cu alcalii dau naştere la amoniac şi metilamină.

c) Urmează apoi studiul solubilităţii; deşi solubilitatea unei substanţe macromoleculare este mai dificil de definit decît aceea a unei substanţe cu greutate moleculară mică, nu există ambiguitate asupra acestui cuvînt. Trebuie să se facă însă deosebirea între solubilitate, insolubilitate şi gonflare mai mult sau mai puţin avansată, mergînd pînă la solubilitate parţială. Dacă solvenţii şi precipitanţii sînt aleşi convenabil, se poate face o parţială caracterizare a polimerilor pe baza solubilităţii.

Astfel, polietilena este practic insolubilă; ea se dizolvă la cald (peste 100°C) în white spirit, tetralină, decalină, în proporţii foarte mici (1 %), dar prin răcire precipită; de asemenea, polipropilena.Poliizobutilena este insolubilă în alcooli inferiori, cetone, benzine aromate, parafine, esteri ai acidului acetic. Polistirenul este solubil în benzen şi homologi, hidrocarburi clorurate, tetrahidrofuran, dioxan etc. şi insolubil în benzină, alcooli, dioli, etilenclorhidrină. Acetatul de polivinil este insolubil în benzină, decalină, alcooli, eteri şi solubil în benzen, toluen, hidrocarburi clorurate. Fenoplastele neîntărite se dizolvă în alcalii şi alcooli.

d) Se utilizează, de asemenea, fluorescenţa în lumină ultravioletă, dar gama fluorescenţelor observabile este extrem de restrînsă în raport cu numărul substanţelor ce pot fi examinate. Mici cantităţi de impurităţi pot să perturbe determinarea; din cauza aceasta, s-a căutat să se perfecţioneze procedeul introducînd noţiunea de fluorescenţă secundară. Ca exemplu de culoare fluorescentă în lumina ultravioletă se dă clorura de polivinil, care dă o culoare albastru-violet.

e) Un mijloc sigur de identificare este determinarea spectrului de absorbţie în infraroşu al polimerilor; pentru aceasta trebuie însă ca polimerul să fie solubil şi să poată da un film subţire sau să se obţină sub formă de pulbere, ceea ce nu poate fi cazul pentru toţi polimerii.

De aceea, s-a utilizat metoda de a descompune pirolitic polimerul, de a culege produsele condensabile şi de a determina spectrul în infraroşu.

Spectrele obţinute sînt foarte caracteristice. Metoda se aplică bine la răşinile fenolformaldehidice, derivaţii butadienei politetrafluoretilena, răşinile epoxi.

În locul spectrelor de infraroşu s-a propus recent să se utilizeze cromatografia în fază de vapori.

Cînd se lucrează în vid înaintat (10^{-5} mm col. Hg) cu cîteva miligrame de substanţă, produsele de descompunere pot fi trimise într-un spectrograf de masă. Metoda dă rezultate bune cu polietilena, poliizobutilena, polistirenul, polibutadiena, poliizoprenul, metilcauciucul, polimetilpentadiena.

f) Reacţiile de culoare pot, de asemenea, caracteriza polimerii sintetici.

Astfel, acidul sulfuric concentrat (65° Bé) dă cu unele răşini fenolice colorаţii de la orange la violet. Butilamina dă cu clorura de polivinil clorurată şi cu clorura de poliviniliden diverse colorаţii. *N*-metilpirolidina dă cu clorura de polivinil o colorаţie roşu-orange care virează spre albastru, prin adaos de acid sulfuric; iodul dă cu alcoolul polivinilic o culoare verde care virează spre albastru, în prezenţa acidului clorhidric.

De menţionat că produsele de descompunere pirolitică dau reacţii de culoare care pot servi la caracterizarea polimerului de bază.

3. Totuşi, dacă este relativ uşor să se determine prin cîteva încercări simple clasa substanţei, problema se complică atunci cînd se încearcă să se dea precizări cantitative asupra materialului examinat.

a) Cînd un polimer este constituit dintr-un monomer pur, analiza trebuie să dea valori foarte apropiate de acelea ale monomerului; rezultatele nu pot fi însă absolut riguroase.

b) Se determină apoi elementele clor, azot, sulf; aceasta serveşte pentru a determina clasa polimerului, fiind determinări fundamentale pentru operaţiile ulterioare.

Pentru azot se utilizează metoda Kjeldahl sau Dumas, despre care nu se va vorbi, fiind bine cunoscute, iar pentru clor se întrebuinţează metode speciale, care constau în descompunerea substanţei şi prinderea clorului sub formă de halogenură şi dozare Volhart.

Astfel, pentru dozarea clorului din polimer se utilizează metoda Carius, care constă în oxidarea completă a substanţelor organice, prin încălzire cu acid azotic în tub de sticlă închis. Halogenul pus în libertate reacţionează cu azotatul de argint, dînd halogenura de argint.

O metodă mai nouă, care se utilizează curent în determinări pentru mase plastice, este aceea prin calcinarea acestora cu CaO şi $CaCO_3$; clorul degajat trecînd în $CaCl_2$, care apoi se determină Volhart.

O altă metodă este metoda de determinare directă a clorului prin combustia polimerului. Metoda se bazează pe combustia substanţei şi absorbţia gazelor de combustie într-o soluţie de NaOH şi sulfit de sodiu, deci pe transformarea halogenului în halogenură.

c) Determinarea funcţiunii acide nu prezintă dificultăţi în principiu. Este suficient să se neutralizeze o soluţie de polimer cu KOH alcoolic, alegerea solventului fiind funcţie de solubilitatea polimerului şi insensibilitatea la alcalii. Totuşi, prezenţa grupei — COOH poate fi cauza unei mari sensibilităţi

la alcalii a restului moleculei, ca de exemplu în cazul copolimerilor acid maleic-clorură de vinil, pentru care este suficientă fierberea cu apă pentru labilizarea clorului, care se poate titra; de asemenea, se determină și aciditatea datorită grupelor —COOH.

d) Determinarea funcțiunii ester se efectuează calitativ prin acțiunea hidroxilaminei și formarea acidului hidroxamic. Cantitativ se face o saponificare în mediu alcoolic sau chiar cu alți solvenți, ca alcoolul tetrahidrofurfurilic, clorbenzen etc.

Se întîlnesc două tipuri de esteri, după cum funcțiunea —COOR este fixată de catena polimerului prin C sau O.

Primului tip îi aparțin copolimerii acrilici; celui de-al doilea îi aparțin copolimerii acetatului de vinil.

Se întîmplă uneori ca la determinarea indicelui de saponificare să se obțină valori ce nu corespund cu valoarea teoretică, ca în cazul unor copolimeri ai stirenului. Indicii de saponificare depind (copolimeri pe bază de clorură de vinil) de modul în care se efectuează saponificarea.

În condiții obișnuite, acrilații se saponifică și metacrilații nu; această proprietate poate fi utilizată pentru separarea acestor polimeri.

La unii copolimeri conținînd clor este posibil ca acesta să fie scindat înainte ca funcția ester să fie saponificată; se titrează clorul și apoi se calculează indicele de saponificare. Pentru copolimerii clorură-acetat de vinil se poate titra excesul de alcalii cu doi indicatori, acidul acetic și acidul clorhidric neavînd același *p*H de viraj.

f) Reacția Zeisel poate fi generalizată la esteri, iar cînd polimerul este de tip acrilic, alcoolul separat sub formă de iodură este prins într-o suspensie de 3,5-dinitrobenzoat de argint, la 60°C. Se filtrează iodura de argint precipitată și se separă ușor dinitrobenzoatul de metil de dinitrobenzoatul de etil, identificabil prin punctele diferite de fuziune.

Dozarea grupelor ROR′ se efectuează prin metoda Zeisel (dar nu cînd este vorba de acrilați). Grupa acetal se rupe cu formare de aldehidă, prin fierbere cu acid sulfuric 20% sau cu o soluție alcoolică de clorhidrat de hidroxilamină, cu formare de acid clorhidric.

g) Dozarea grupei nitril se efectuează în copolimeri, în special prin dozarea azotului. Poliacrilonitrilul poate fi parțial saponificat cu NaOH 40% cu degajare de amoniac.

h) În unele cazuri, este posibil să se depolimerizeze polimerul în monomeri; este foarte cunoscut faptul că pentru prepararea metacrilatului de metil este suficientă distilarea pirolitică a polimetacrilatului de metil. Această metodă se aplică și copolimerilor acestei serii. Este suficient să se colecteze fracția corespunzătoare punctelor de fierbere a monomerilor și să se efectueze o distilare cantitativă asupra amestecului. Monomerii sînt apoi identificați prin proprietățile lor fizice și chimice.

i) Degradarea chimică se obține prin trei mijloace principale:

tratament cu alcalii;
tratament cu acizi;
tratament cu amine aromatice.

Această metodă nu este aplicabilă polimerilor vinilici și celor de polimerizare, în general, dar se aplică la rășinile de policondensare; plecînd de la polimer, se regenerează produșii imediat derivați din aceștia și ușor identificabili.

Aceste metode constituie baza studiului rășinilor alchidice, poliamidelor, poliuretanilor etc.

Tratamentul cu alcalii sau saponificarea este aplicabilă la toate substanțele conținînd funcțiuni esteri. Rășinile alchidice și poliesterice se determină în acest fel; saponificarea se face cu potasă alcoolică. Acizii se separă astfel sub formă de săruri de potasiu foarte puțin solubile în mediu alcoolic. Se cîntăresc și se analizează aparte. Poliolii rămîn în soluția alcoolică, de unde se extrag și se analizează pentru identificare.

Analiza amestecului de diacizi (tereftalic, ortoftalic, tetrahidroftalic, tetraclorftalic, maleic, adipic, fumaric, sebacic etc.) prezintă dificultăți numai dacă amestecul este complex, identificarea fiecăruia dintre aceștia fiind relativ ușoară.

Analiza amestecurilor complexe a diacizilor este realizabilă calitativ și cantitativ, prin cromatografia de repartiție pe gel de siliciu.

Dozarea glicolilor sau poliolilor sau dozarea lor în amestec nu are o soluție generală; trebuie mai întîi să se neutralizeze exact soluția alcoolică de KOH cu acid sulfuric. Sulfatul de potasiu este eliminat prin filtrare și se concentrează soluția prin distilare. Reziduul acetilat este cromatografiat pe alumină.

— Tratamentul cu acizi se aplică poliamidelor. Produșii de condensare a diacizilor și a diaminelor sau ai aminoacizilor sînt ușor hidrolizabili cu acid clorhidric 20% la fierbere. Clorhidrații de diamine și diacizii sînt ușor separabili; caprolactama în stare pură este ușor identificabilă.

Acidoliza este, de asemenea, utilizată pentru descompunerea rășinilor de melamină și de uree. Acidul fosforic 45% la fierbere le distruge, formaldehida distilă, rășinile de melamină se transformă în acid cianuric care cristalizează în reziduu.

— Tratamentul cu amine aromatice sau aminoliza constă în descompunerea diferitelor rășini cu amine aromatice (anilină, benzilamină). Benzilamina este recomandabilă în cazul rășinilor ce conțin fenol, ea fiind insensibilă la acest reactiv. Cu rășinile ureeoformaldehidice se obține dibenzilureea, ușor separabilă și identificabilă. Poliamidele și poliesterii dau dibenzilamide. Anilina are avantajul de a fi antrenabilă ușor cu vapori de apă. În cazul poliuretanilor, anilina la fierbere regenerează amina RNH_2, alcoolul $R'CH_2OH$ și formează difenilureea. După antrenarea anilinei cu vapori de apă, reziduul este reluat cu acid clorhidric și trecut pe o rășină schimbătoare de ioni; se evaporă apa și se obține un poliol pur.

4. În afară de recunoașterea naturii chimice a polimerilor, o altă problemă importantă este caracterizarea lor fizică, și anume în primul rînd prin greutatea moleculară.

a) Determinarea greutății moleculare. În cazul produșilor macromoleculari, determinarea greutății moleculare se poate face prin următoarele metode:

metoda presiunii osmotice;
metoda ultracentrifugării;
metoda viscozimetrică;
metoda determinării grupelor terminale.

Deoarece numai metoda viscozimetrică se utilizează frecvent în laboratoarele de macromolecule, se va insista asupra ei.

Metoda viscozimetrică pentru determinarea greutății moleculare se bazează pe faptul că în soluții foarte diluate există o proporționalitate între viscozitatea soluției și greutatea moleculară a substanței de analizat.

Proprietățile soluțiilor macromoleculare depind de structura acestora. În cazul unei catene liniare, viscozitatea soluției este foarte mare și proporțională cu greutatea moleculară, pe cînd în cazul substanțelor cu molecule mult ramificate (polimeri termoreactivi), forma macromoleculei fiind aproape sferică, viscozitatea soluției este mult mai mică și nu este proporțională cu greutatea moleculară. De aceea, metoda viscozimetrică se aplică numai în cazul macromoleculelor liniare pentru determinarea greutății moleculare.

Pentru calculul greutății moleculare, aplicarea relației lui Staudinger în forma inițială:

$$\frac{\eta_{spec.}}{c} = K_m \cdot n$$

în care: $\eta_{spec.}$ este viscozitatea relativă — 1; (viscozitatea relativă t/t_0 nu este generală); în ultimul timp s-au propus (Schultz Marck, Staudinger) relații de forma:

$$\lim \frac{\eta_{spec.}}{c} = K M^{\alpha}$$

cînd $C \rightarrow 0$, $\eta_{spec.}$ fiind viscozitatea specifică, K și α constante caracteristice polimerului.

Pentru $\eta_{spec.}/c$ se utilizează valorile limită cînd c tinde către o viscozitate limită intrinsecă. Pentru aceasta se determină viscozitatea la diferite concentrații, se construiește graficul după modelul din fig. 1 și se extrapolează curba, considerîndu-se concentrația 0 punctul în care dreapta taie ordonata. Valorile K și α pentru următorii polimeri sînt :

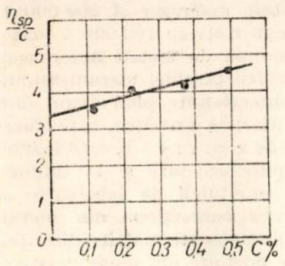


Fig. 1.

	K	α
polietilenă	$1{,}18.10^{-3}$	0,65
polipropilenă	$1{,}69.10^{-3}$	0,62
polietilentereftalat	$1{,}27.10^{-4}$	0,86
clorură de polivinil	$7{,}10^{-5}$	1,00
poliamide	0,0281	0,66

Deoarece pentru clorura de polivinil s-au propus cîteva zeci de relații între greutatea moleculară și viscozitate, se utilizează factori convenționali, fără să se vorbească de semnificația lor fizică. Industrial, se aplică relația semiempirică a lui Fikentscher:

$$\frac{\log \frac{N_s}{N_0}}{C} = \frac{75\,K^2}{1 + 1{,}5\,K \cdot C} + K$$

în care :

N_s este viscozitatea soluțiilor de polimeri de concentrații mai mici de 5 % ;

N_0 — viscozitatea solventului (același viscozimetru) ;

C — concentrația polimerului (g la 100 cm^3 soluție) ;

K — un parametru caracteristic polimerului.

În practică, valorile K rezultînd din ecuația de mai sus, se înmulțesc cu 1 000 și reprezintă una din principalele caracteristici ale polimerilor și copolimerilor. Valorile K pentru produsele de mai sus sînt, în general, cuprinse între 40 și 100.

Experimental, se măsoară cu viscozimetrul Höppler viscozitatea la 20°C (în cP) a unei soluții de 1 % polimer în ciclohexanonă. Determinarea se poate face și cu viscozimetrul Ostwald, avîndu-se grijă să se facă trecerea de la viscozitatea cinematică obținută, la viscozitatea dinamică.

b) Fracționarea polimerilor. Deoarece greutatea moleculară determinată reprezintă o greutate moleculară medie, polimerul fiind constituit dintr-un amestec de macromolecule cu diferite grade de polimerizare, este necesar să se cunoască gradul de dispersie al greutăților moleculare în polimer. În acest scop, trebuie să se facă o fracționare a polimerului și să se determine greutatea moleculară a fiecărei fracțiuni. Valorile obținute se înscriu pe un grafic, obținîndu-se curba de repartiție a polimerului respectiv.

Fracționarea polimerilor înalți se bazează pe proprietatea că într-o serie de polimeri omologi, ca și la moleculele obișnuite, solubilitatea scade o dată cu creșterea greutății moleculare.

Pentru separarea a două substanțe obișnuite cu grad de solubilitate diferit, se poate proceda în două moduri : prin dizolvare fracționată sau prin precipitare fracționată.

La *dizolvarea fracționată* se folosesc cantități mici de dizolvant, care se saturează cu substanța mai ușor solubilă, iar aceea mai puțin solubilă rămîne nedizolvată.

Această metodă se aplică mai rar în cazul polimerilor, deoarece macromoleculele mai solubile sînt întrepătrunse cu cele mai greu solubile, astfel încît separarea se face foarte greu.

De aceea se utilizează în mod curent *fracționarea prin precipitare*. Metoda prevede dizolvarea polimerului într-un solvent, precipitarea fracționată prin adaosuri succesive de lichid precipitant și separarea precipitatului de soluție.

În practică, fracționarea prin precipitare se realizează folosind o cantitate suficientă de dizolvant, astfel încît și macromoleculele cele mai mari și mai greu solubile să fie dizolvate. Apoi, pentru a se efectua precipitarea fracționată, se micșorează puterea de dizolvare a dizolvantului, prin adăugarea în porțiuni a unui nesolvent.

Pentru a obține o separare cît mai bună a fracțiunilor, se lucrează cu soluții foarte diluate, de obicei sub 2 %, unde se poate presupune că nu există interacțiune între moleculele dizolvate.

În revista

„LUPTA DE CLASĂ" nr. 4

a apărut articolul tov. prof. ing. **Ștefan Bălan,** Vicepreședinte al Consiliului Central ASIT cu titlul :

„Pentru progresul tehnico-științific în economia națională"

ASPECTE TEHNICO-ECONOMICE ÎN PROBLEMA POLIMERILOR SINTETICI

Din timpurile cele mai vechi, omenirea a folosit polimerii naturali: bumbacul, lîna, mătasea, lemnul, pentru confecționarea diferitelor obiecte necesare traiului, fără ca acestea să caracterizeze vreo etapă din istoria omenirii, așa cum au reușit metalele să o facă (epoca de bronz, epoca de fier etc.). Realizările chimiei în domeniul creării de noi produși sintetici din ultimele decenii ale secolului nostru au permis însă să se afirme, fără exagerare, că omenirea începe să trăiască o epocă a polimerilor sintetici, care nu numai că înlocuiesc cu succes pe cei naturali, dar asigură realizarea unor produse noi, pe care natura nu le poate da, și care permit dezvoltarea multor ramuri ale științei și tehnicii în condiții practic imposibile fără existența lor. Este suficient să menționăm că producția de produși macromoleculari inexistentă practic acum patru decenii a ajuns să depășească de aproximativ trei ori producția de metale neferoase a căror utilitate este cunoscută de omenire din cele mai vechi timpuri. În afara utilizării lor directe ca bunuri de consum, produșii macromoleculari constituie un izvor de materii prime de cea mai bună calitate pentru toate ramurile industriei și pentru agricultură, fapt de altfel ce a determinat, în ultimă analiză, o dezvoltare atît de spectaculoasă a producției lor pe plan mondial în ultimele decenii.

Polimerii sintetici permit să se economisească mari cantități de metale feroase și neferoase, contribuie la industrializarea construcțiilor, la perfecționarea proceselor de producție și, în ultimă analiză, asigură sporirea productivității muncii.

O foarte interesantă analiză tehnico-economică a problemei polimerilor sintetici în U.R.S.S. de-a lungul septenalului, făcută de V. Mezentev în Voprosi ekonomiki 6/58, arată rolul pe care aceste produse îl vor deține în dezvoltarea întregii economii naționale. Astfel, în momentul de față, aproximativ 50% din toate masele plastice fabricate în U.R.S.S. sînt folosite în industria constructoare de mașini, în care fiecare tonă de mase plastice înlocuiește pînă la trei tone de metale neferoase, aducînd economii în valoare de 5 000 ruble. Masele plastice încep să fie folosite pentru producția de rulmenți, cuzineți, lagăre, roți dințate și altele, care sînt în cele mai multe cazuri superioare celor metalice în ceea ce privește rezistența și durabilitatea lor, sînt mult mai ușoare și mult mai ieftine. Prețul de cost al multor piese din mase plastice pentru mașini este de 5—10 ori mai mic decît al celor din bronz. În afară de aceasta, folosirea maselor plastice permite obținerea unor produse cu proprietăți noi foarte utile: rulmenții și roțile dințate din textolit nu trebuie unse, iar rezistența lor la compresiune este foarte mare, în cazul rulmenților ea atingînd pînă la 2 500 kg/cm², astfel de rulmenți fiind folosiți pentru excavatoare, laminoare, turbine hidraulice etc. Mecanismele confecționate din mase plastice cu diverse umpluturi, ca: fibre textile, fibre de sticlă, rumeguș de lemn etc. sînt de multe ori superioare celor metalice. La uzina de automobile din Gorki, de exemplu, se folosesc de mai mulți ani, la formele de turnare din atelierele de turnătorie, lagăre din mase plastice care funcționează fără ungere de 3—4 ori mai mult decît rulmenții cu bile, iar suveicile confecționate din mase plastice experimentate la țesătoriile din Leningrad s-au dovedit a fi de cîteva ori mai durabile decît suveicile obișnuite.

La expoziția polimerilor sintetici ce a avut loc anul trecut la Moscova, a fost prezentată o matriță confecționată din mase plastice ce a fost utilizată la confecționarea a peste 2 000 piese de oțel, fără să prezinte vreo urmă de uzură. Producția de matrițe și scule din materiale sintetice în loc de matrițe de oțel permite să se reducă de 2—3 ori timpul necesar pentru confecționarea unor matrițe complicate și de 8—10 ori cel pentru confecționarea unor matrițe mai simple.

Prin introducerea pe scară largă în industria constructoare de mașini a maselor plastice armate, cu o înaltă rezistență mecanică, se pot confecționa subansamble întregi de mașini. În industria sovietică de automobile, care consumă acum aproximativ 2,5 kg mase plastice pe fiecare mașină pentru circa 200 de piese, va trece pînă în anul 1965 la 20 kg mase plastice pentru fiecare mașină. Acest fapt va permite ca, în cursul septenalului, industria sovietică de automobile să economisească 5 000 t de metale neferoase și 200 000 t de tablă, înlocuind toate aceste cantități cu 100 000 t mase plastice. În ceea ce privește economia de metale neferoase, în această ramură exemplul înlocuirii pîrghiei mecanismului de acționare la carburatoare, confecționate pînă acum din zinc, cu una confecționată din materiale sintetice, care duce la o reducere a consumului anual de zinc cu 4,5 t, este foarte concludentă. Folosirea maselor plastice duce și la importante economii în manoperă și cheltuieli de fabricație a anumitor obiecte. Astfel, pentru a confecționa din metal portiera unui automobil este nevoie de șapte matrițe diferite, în timp ce pentru stanțarea unei portiere din mase plastice sînt necesare numai două matrițe. Folosirea maselor plastice la confecționarea caroseriilor de automobile reduce cu zeci de kilograme greutatea mașinii, reducînd în paralel și consumul de combustibil.

În construcția de avioane se folosesc încă de pe acum mii de piese confecționate din polimeri sintetici. Prin extinderea folosirii acestor materiale în construcția fuselajului în locul metalelor ușoare, construcția de avioane va simplifica și ieftini mult producția. În afara înlocuirii materialelor existente cu altele mai ieftine sau care necesită condiții de prelucrare mai simple, industria aeronautică necesită pentru noile avioane care zboară la altitudini mari și cu viteze mari, mase plastice de tipuri cu totul noi, capabile să reziste la variații mari de temperatură, fără să-și modifice proprietățile mecanice, proprietăți ce nu se întîlnesc la materialele uzual folosite pînă acum.

În construcția de mașini, utilizarea pe scară din ce în ce mai largă a maselor plastice va duce la o reducere considerabilă a prețului de cost și la o îmbunătățire a calităților de exploatare a mașinilor unelte. Datorită pieselor și subansamblelor confecționate din mase plastice, mașinile unelte funcționează fără zgomot și cu viteze mai mari. În anul 1965, industria sovietică constructoare de mașini unelte va înlocui cu 5 000—7 000 t mase plastice, 20 000—25 000 t de metale, economisind 150 milioane ruble anual.

Utilajele miniere confecționate din mase plastice prezintă importante avantaje față de cele metalice folosite pînă acum. Astfel, în locul actualelor vagonete de mină metalice, cu o capacitate de încărcare de 1 m³ și care cîntărește 200 kg, cu vagonete de mase plastice a căror durată de serviciu este de două ori mai mare, se vor realiza economii de metale atît de importante, încît producția acestui tip nou de vagonet va atinge în anul 1965 190 000 bucăți.

În ceea ce privește lemnul de mină pentru susținere, cum și construcțiile metalice folosite în acest scop, acestea vor fi înlocuite, pînă în anul 1965, în proporție de 50% cu piese similare de mase plastice, economisindu-se astfel un miliard de ruble anual în paralel cu folosirea la alte munci a zeci de mii de oameni, ocupați acum în subteran cu aceste lucrări de susținere.

În industria cablurilor, înlocuirea cauciucului, a bumbacului și a stratului de protecție din plumb cu mase plastice va duce la economisirea în acest sector a 532 000 t plumb, 33 000 t fire de bumbac și 90 000 t cauciuc, prin folosirea a 680 000 t policlorură de vinil și polietilenă, economia netă fiind apreciată la 8 miliarde de ruble.

Masele plastice constituie, de asemenea, un important mijloc de luptă împotriva coroziunii utilajelor și instalațiilor, în acest scop fiind folosită polietilena, teflonul și alți polimeri care pot proteja nu numai metalele, dar pot proteja sau înlocui chiar lemnul și betonul, prelugind astfel în mod sensibil durata de utilizare a instalațiilor și utilajelor confecționate din aceste materiale. Și dacă în alte domenii, economiile rezultate prin înlocuirea altor materiale cu polimeri sintetici pot fi exprimate valoric, în problema coroziunii, pierderile de metale și aliaje, deși nu pot fi exprimate la fel, reprezintă pe plan mondial nu mai puțin de un sfert din producție.

În secțiile de semifabricate ale întreprinderilor constructoare de mașini, folosirea rășinilor fenolice la confecționarea cochiliilor pentru turnarea metalelor mărește productivitatea muncii cu 30%, reduce consumul de metal cu 15—20%

ASPECTE TEHNICO-ECONOMICE ÎN PROBLEMA POLIMERILOR SINTETICI

Din timpurile cele mai vechi, omenirea a folosit polimerii naturali: bumbacul, lîna, mătasea, lemnul, pentru confecționarea diferitelor obiecte necesare traiului, fără ca acestea să caracterizeze vreo etapă din istoria omenirii, așa cum au reușit metalele să o facă (epoca de bronz, epoca de fier etc.). Realizările chimiei în domeniul creării de noi produși sintetici din ultimele decenii ale secolului nostru au permis însă să se afirme, fără exagerare, că omenirea începe să trăiască o epocă a polimerilor sintetici, care nu numai că înlocuiesc cu succes pe cei naturali, dar asigură realizarea unor produse noi, pe care natura nu le poate da, și care permit dezvoltarea multor ramuri ale științei și tehnicii în condiții practic imposibile fără existența lor. Este suficient să menționăm că producția de produși macromoleculari inexistentă practic acum patru decenii a ajuns să depășească de aproximativ trei ori producția de metale neferoase a căror utilitate este cunoscută de omenire din cele mai vechi timpuri. În afara utilizării lor directe ca bunuri de consum, produșii macromoleculari constituie un izvor de materii prime de cea mai bună calitate pentru toate ramurile industriei și pentru agricultură, fapt de altfel ce a determinat, în ultimă analiză, o dezvoltare atît de spectaculoasă a producției lor pe plan mondial în ultimele decenii.

Polimerii sintetici permit să se economisească mari cantități de metale feroase și neferoase, contribuie la industrializarea construcțiilor, la perfecționarea proceselor de producție și, în ultimă analiză, asigură sporirea productivității muncii.

O foarte interesantă analiză tehnico-economică a problemei polimerilor sintetici în U.R.S.S. de-a lungul septenalului, făcută de V. Mezentev în Voprosi ekonomiki 6/58, arată rolul pe care aceste produse îl vor deține în dezvoltarea întregii economii naționale. Astfel, în momentul de față, aproximativ 50% din toate masele plastice fabricate în U.R.S.S. sînt folosite în industria constructoare de mașini, în care fiecare tonă de mase plastice înlocuiește pînă la trei tone de metale neferoase, aducînd economii în valoare de 5 000 ruble. Masele plastice încep să fie folosite pentru producția de rulmenți, cuzineți, lagăre, roți dințate și altele, care sînt în cele mai multe cazuri superioare celor metalice în ceea ce privește rezistența și durabilitatea lor, sînt mult mai ușoare și mult mai ieftine. Prețul de cost al multor piese din mase plastice pentru mașini este de 5—10 ori mai mic decît al celor din bronz. În afară de aceasta, folosirea maselor plastice permite obținerea unor produse cu proprietăți noi foarte utile: rulmenții și roțile dințate din textolit nu trebuie unse, iar rezistența lor la compresiune este foarte mare, în cazul rulmenților ea atingînd pînă la 2 500 kg/cm², astfel de rulmenți fiind folosiți pentru excavatoare, laminoare, turbine hidraulice etc. Mecanismele confecționate din mase plastice cu diverse umpluturi, ca: fibre textile, fibre de sticlă, rumeguș de lemn etc. sînt de multe ori superioare celor metalice. La uzina de automobile din Gorki, de exemplu, se folosesc de mai mulți ani, la formele de turnare din atelierele de turnătorie, lagăre din mase plastice care funcționează fără ungere de 3—4 ori mai mult decît rulmenții cu bile, iar suveicile confecționate din mase plastice experimentate la țesătoriile din Leningrad s-au dovedit a fi de cîteva ori mai durabile decît suveicile obișnuite.

La expoziția polimerilor sintetici ce a avut loc anul trecut la Moscova, a fost prezentată o matriță confecționată din mase plastice ce a fost utilizată la confecționarea a peste 2 000 piese de oțel, fără să prezinte vreo urmă de uzură. Producția de matrițe și scule din materiale sintetice în loc de matrițe de oțel permite să se reducă de 2—3 ori timpul necesar pentru confecționarea unor matrițe complicate și de 8—10 ori cel pentru confecționarea unor matrițe mai simple.

Prin introducerea pe scară largă în industria constructoare de mașini a maselor plastice armate, cu o înaltă rezistență mecanică, se pot confecționa subansamble întregi de mașini. În industria sovietică de automobile, care consumă acum aproximativ 2,5 kg mase plastice pe fiecare mașină pentru circa 200 de piese, va trece pînă în anul 1965 la 20 kg mase plastice pentru fiecare mașină. Acest fapt va permite ca, în cursul septenalului, industria sovietică de automobile să economisească 5 000 t de metale neferoase și 200 000 t de tablă, înlocuind toate aceste cantități cu 100 000 t mase plastice. În ceea ce privește economia de metale neferoase, în această ramură exemplul înlocuirii pîrghiei mecanismului de acționare la carburatoare, confecționate pînă acum din zinc, cu una confecționată din materiale sintetice, care duce la o reducere a consumului anual de zinc cu 4,5 t, este foarte concludentă. Folosirea maselor plastice duce și la importante economii în manoperă și cheltuieli de fabricație a anumitor obiecte. Astfel, pentru a confecționa din metal portiera unui automobil este nevoie de șapte matrițe diferite, în timp ce pentru stanțarea unei portiere din mase plastice sînt necesare numai două matrițe. Folosirea maselor plastice la confecționarea caroseriilor de automobile reduce cu zeci de kilograme greutatea mașinii, reducînd în paralel și consumul de combustibil.

În construcția de avioane se folosesc încă de pe acum mii de piese confecționate din polimeri sintetici. Prin extinderea folosirii acestor materiale în construcția fuselajului în locul metalelor ușoare, construcția de avioane va simplifica și ieftini mult producția. În afara înlocuirii materialelor existente cu altele mai ieftine sau care necesită condiții de prelucrare mai simple, industria aeronautică necesită pentru noile avioane care zboară la altitudini mari și cu viteze mari, mase plastice de tipuri cu totul noi, capabile să reziste la variații mari de temperatură, fără să-și modifice proprietățile mecanice, proprietăți ce nu se întîlnesc la materialele uzual folosite pînă acum.

În construcția de mașini, utilizarea pe scară din ce în ce mai largă a maselor plastice va duce la o reducere considerabilă a prețului de cost și la o îmbunătățire a calităților de exploatare a mașinilor unelte. Datorită pieselor și subansamblelor confecționate din mase plastice, mașinile unelte funcționează fără zgomot și cu viteze mai mari. În anul 1965, industria sovietică constructoare de mașini unelte va înlocui cu 5 000—7 000 t mase plastice, 20 000—25 000 t de metale, economisind 150 milioane ruble anual.

Utilajele miniere confecționate din mase plastice prezintă importante avantaje față de cele metalice folosite pînă acum. Astfel, în locul actualelor vagonete de mină metalice, cu o capacitate de încărcare de 1 m³ și care cîntărește 200 kg, cu vagonete de mase plastice a căror durată de serviciu este de două ori mai mare, se vor realiza economii de metale atît de importante, încît producția acestui tip nou de vagonet va atinge în anul 1965 190 000 bucăți.

În ceea ce privește lemnul de mină pentru susținere, cum și construcțiile metalice folosite în acest scop, acestea vor fi înlocuite, pînă în anul 1965, în proporție de 50% cu piese similare de mase plastice, economisindu-se astfel un miliard de ruble anual în paralel cu folosirea la alte munci a zeci de mii de oameni, ocupați acum în subteran cu aceste lucrări de susținere.

În industria cablurilor, înlocuirea cauciucului, a bumbacului și a stratului de protecție din plumb cu mase plastice va duce la economisirea în acest sector a 532 000 t plumb, 33 000 t fire de bumbac și 90 000 t cauciuc, prin folosirea a 680 000 t policlorură de vinil și polietilenă, economia netă fiind apreciată la 8 miliarde de ruble.

Masele plastice constituie, de asemenea, un important mijloc de luptă împotriva coroziunii utilajelor și instalațiilor, în acest scop fiind folosită polietilena, teflonul și alți polimeri care pot proteja nu numai metalele, dar pot proteja sau înlocui chiar lemnul și betonul, prelugind astfel în mod sensibil durata de utilizare a instalațiilor și utilajelor confecționate din aceste materiale. Și dacă în alte domenii, economiile rezultate prin înlocuirea altor materiale cu polimeri sintetici pot fi exprimate valoric, în problema coroziunii, pierderile de metale și aliaje, deși nu pot fi exprimate la fel, reprezintă pe plan mondial nu mai puțin de un sfert din producție.

În secțiile de semifabricate ale întreprinderilor constructoare de mașini, folosirea rășinilor fenolice la confecționarea cochiliilor pentru turnarea metalelor mărește productivitatea muncii cu 30%, reduce consumul de metal cu 15—20%

și micșorează consumul de materiale de format de 7—8 ori.

Înlocuirea conductelor metalice sau din gresie cu conducte din mase plastice și, în special, din polietilenă pentru transportul produselor petrolifere, a acizilor, bazelor, a apei etc. duce la economii anuale de ordinul sutelor de milioane de ruble, datorită faptului că acestea nu sînt supuse coroziunii, rezistă la temperaturi joase unde apare o creștere a diametrului datorită înghețării lichidelor, prezintă o mare ușurință la manipulare și montaj, iar cheltuielile de pompare prin ele, se reduc.

Polietilena va cunoaște o largă utilizare și sub formă de foi, atît în ceea ce privește ambalajele care asigură o prospețime îndelungată produselor alimentare, cît și în agricultură, la construcția serelor și a răsadnițelor, precum și la acoperirea temporară a cerealelor și a legumelor. Faptul că radiația solară pătrunde cu ușurință prin foile de polietilenă are ca urmare faptul că aceasta va înlocui sticla, reducînd astfel costul construcției serelor de 6—8 ori, astfel că noile sere cu încălzire electrică vor reveni la 150 000—200 000 ruble/ha, față de 1 170 000 ruble/ha, cît se cheltuiește pentru construirea de sere cu încălzire electrică, de tip obișnuit.

Pierderile de substanțe nutritive ale cerealelor însilozate în gropi ajung pînă la 50%, în timp ce prin însilozarea prin acoperire cu o pînză de masă plastică, ele se reduc la maximum 6%. Din mase plastice încep să fie confecționate vagonete și remorci pentru transportul de lichide și solide în vrac, hambare impermeabile pentru păstrarea cerealelor și a legumelor, grajduri demontabile și alte construcții sezoniere, a căror expoatare este foarte comodă și rentabilă.

O pondere mereu crescîndă o ocupă folosirea maselor plastice în construcții. Polimerii transparenți, ușori și rezistenți, alături de alții armați cu fibre de sticlă sau de mase plastice spongioase care au rolul de termo-și fonoizolatoare, permit înlocuirea vechilor materiale de construcție, ca : lemnul, piatra, cărămida, tabla, cu altele mai rezistente și de peste 20 de ori mai ușoare.

Prin valorificarea deșeurilor rezultate din prelucrarea lemnului — talaj și rumeguș — presîndu-le împreună cu o rășină sintetică ca liant, se obțin plăci pentru case prefabricate și mobilă. Un metru cub de asemenea plăci permite să se economisească la confecționarea mobilei 2,5 m^3 de cherestea. Numai la dușumele, înlocuirea scîndurilor cu asemenea plăci duce la economii de 20 ruble/m^2. Înlocuirea lemnului cu mase plastice se va face și pentru panourile pereți, tocurile ușilor și ferestrelor, scările etc., care va da posibilitatea ca într-un singur an să se economisească peste 12 milioane de metri cubi de material lemnos.

În anul 1965, în U.R.S.S. se vor produce 18 milioane de metri pătrați de plăci din mase plastice pe bază de lemn densificat, pentru dușumeli și pereți, 10 milioane m^3 de plăci stratificate, 90 milioane m^2 de linoleum, precum și 200 000 m^3 de plăci termoizolatoare din polistiren.

Folosirea unor asemenea cantități de polimeri sintetici în construcții va permite organizarea unei producții de masă a elementelor și pieselor prefabricate, care se vor monta pe șantierul de construcție cu ajutorul mecanismelor celor mai ușoare.

*

Cauciucurile sintetice constituie cea de-a doua grupă de polimeri sintetici care, împreună cu masele plastice și fibrele sintetice, dețin un rol preponderent în dezvoltarea economică armonioasă o oricărei țări. Deși cauciucul natural este încă un produs foarte solicitat, calitățile tipurilor sintetice l-au depășit pe acesta în foarte multe domenii de utilizare, iar în ceea ce privește productivitatea muncii în obținerea lui, în timp ce pentru 1 000 t de cauciuc natural sînt necesari 5 500 de oameni pe timp de un an, pentru aceeași cantitate de cauciuc sintetic sînt necesari numai 15 oameni pe aceeași perioadă.

În prezent, în Uniunea Sovietică se fabrică peste 20 de tipuri de cauciuc sintetic cu numeroase proprietăți pe care cauciucul natural nu le posedă. În industria electrotehnică, o tonă de cloropren înlocuiește pînă la șase tone de plumb, iar în organizarea producției de masă de autovehicule, anumite tipuri de cauciuc sintetic au avut o contribuție hotărîtoare.

Înlocuirea alcoolului etilic de fermentație prin materii prime petrochimice în sinteza cauciucului va aduce statului sovietic, pînă în anul 1961, economii de 16—18 milioane puduri de cereale.

Cauciucul izoprenic realizat de chimia sovietică în ultimul timp a rezolvat și ultima proprietate importantă a cauciucului natural, și anume elasticitatea. Anvelopele confecționate din cauciuc izoprenic au o durabilitate de două ori mai mare decît cele fabricate din cauciuc sintetic obișnuit, ele rezistînd în medie la 59 000 km parcurși, aproape la fel cu anvelopele confecționate din cauciuc natural. Recent a fost realizat un nou polimer sintetic, poliuretanic care întrece de două ori cauciucul natural în ceea ce privește rezistența la uzură, așa încît anvelopele din cauciuc poliuretanic vor rezista tot atît de mult ca și automobilul însuși, pînă la reparațiile capitale.

În fabricarea anvelopelor, un rol important îl deține calitatea fibrelor cord folosite. Prin înlocuirea fibrelor de bumbac cu fibre cord poliamidice, se prelungește durata de parcurs a unei anvelope cu 15 000—17 000 km, cea ce ar reprezenta, pe ansamblul Uniunii Sovietice, o economie anuală de 2 300 000 000 ruble.

*

Așa cum s-a mai arătat, fibrele chimice constituie cea de-a treia categorie de produse pe care industria chimică le pune la dispoziția omenirii astăzi. În afară de fibrele artificiale ce se obțin prin prelucrarea printr-un procedeu sau altul a celulozei, și a căror producție a început practic chiar din primele decenii ale secolului nostru, fibrele sintetice, a căror producție a început abia acum 20 de ani, dețin asemenea proprietăți încît producția lor a crescut pe plan mondial numai într-un singur deceniu de 120 de ori. Acestea sînt utlizate astăzi nu numai pentru obținerea diferitelor articole de îmbrăcăminte, ci și la fabricarea a numeroase articole tehnice. Astfel, din fibre capron care sînt de două ori și jumătate mai rezistente decît fibrele de mătase naturală, se confecționează năvoade de pescuit care nu putrezesc și care nu trebuie uscate, frînghii mai rezistente decît cele de oțel și multe altele.

În prezent se cunosc peste 20 de tipuri diferite de fibre sintetice, care folosesc ca materii prime produse petrochimice.

Noua fibră sintetică realizată în U.R.S.S. — nitronul — rezistă la temperaturi înalte, nu este atacată de molii și mucegai, nu-și pierde prospețimea după spălat și nici nu trebuie călcată. Țesăturile din nitron sînt la fel de călduroase și de moi ca și cele confecționate din păr de cămilă, iar în ceea ce privește rezistența, aceasta este de două ori mai mare decît a lînii.

Încercările făcute cu țesături de nitron prin expunere îndelungată la soare, umezeală, ploaie, zăpadă și vînt, au dus la concluzia că acestea sînt cu mult superioare lînii, fapt ce a determinat o sporire a producției de fibre, țesături și confecții din nitron. Calități excelente au și fibrele sintetice de tipul lavsan, care se aseamănă cu lîna și care sînt rezistente la temperaturi înalte și la acțiunea diferiților agenți chimici. În prezent, în U.R.S.S. se construiește o mare uzină pentru producția acestor fibre, iar în anii următori se vor mai construi alte cîteva întreprinderi.

Utilizarea fibrelor sintetice în confecționarea articolelor tehnice va duce la importante economii, prin prelungirea duratei de funcționare a acestora. Astfel numai prin înlocuirea bumbacului cu fibre sintetice în benzile transportoare, durabilitatea acestora va spori de două ori, economisindu-se astfel anual aproape un miliard de ruble.

Fibrele sintetice au început să fie utilizate, de asemenea, în fabricarea blănurilor artificiale, al căror preț de cost este de patru ori mai mic și a căror rezistență este de patru ori mai mare decît a blănurilor naturale. Din aceste motive, producția de blănuri artificiale va spori în U.R.S.S. de la 300 000 m^2 în 1957 la 3 670 000 m^2 în 1960, urmînd să crească în următorii cinci ani de 14 ori.

Acestea sînt cîteva aspecte tehnico-economice în problema polimerilor sintetici, exemplele date privind efectele economice ale dezvoltării producției acestor produse în U.R.S.S. fiind extrem de concludente pentru a dovedi marea lor utilitate pentru ridicarea continuă a nivelului de trai al oamenilor.

CERCUL ASIT DE LA COMBINATUL CHIMIC „KARL MARX"

Dezvoltarea fără precedent a economiei naționale în general, și a industriei în special, în anii de după cel de al doilea război mondial, confirmă cu prisosință grija pe care partidul și guvernul patriei noastre a manifestat-o față de asigurarea unui viitor mai bun al oamenilor muncii

Pe măsura dezvoltării treptate a industriei, s-au dezvoltat din ce în ce mai mult cunoștințele profesionale, și s-a ajuns ca într-un timp scurt, uzinele noastre să fie conduse de noile cadre tehnice cu competență, spulberîndu-se astfel ideea falsă că acțiuni cu caracter tehnic la nivelul tehnicii înaintate, nu ar fi posibile decît cu ajutorul unor așa zișiși „specialiști străini".

În dezvoltarea procesului tehnic, un rol deosebit le-a revenit inginerilor și tehnicienilor membrii ai cercului ASIT din combinatul nostru.

Asociația Științifică a Inginerilor și Tehnicienilor, înființată cu zece ani în urmă, a constituit o unitate de informare și orientare tehnico-economică atît pentru probleme actuale, cît și pentru problema de perspectivă.

Cercurile ASIT, factori de bază ai asociației noastre, au regrupat forțele tehnice de bază din întreprinderi, în scopul dezvoltării întreprinderilor sub aspectul tehnico-economic.

Încă de la înființare, cercul ASIT din combinatul chimic „Karl Marx" a început să-și aducă aportul, pentru un început modest, în ceea ce privește dezvoltarea tehnico-economică a întreprinderii noastre.

Astfel, începînd din 1949, prin conferințe, în general bilunare, cu caracter mai mult informativ, s-au prezentat în fața tehnicienilor și inginerilor, procesele tehnologice ale diferitelor secții din cadrul întreprinderii. Acțiunea avea drept scop dezvoltarea cunoștințelor tehnice generale ale membrilor cercului, în ceea ce privește tehnologia produselor fabricate în combinatul nostru.

Către sfîrșitul anului 1952, acțiunea de îmbogățire a cunoștințelor tehnice prin expunerea proceselor tehnologice slăbește. Ca urmare însă a acțiunilor cu caracter colectiv întreprinse anterior, în combinat apar așa zisele „caiete tehnice". Aceste caiete conțin diferite probleme cu caracter de informare, oglindind fie sinteze parțiale ale unor publicații din literatura de specialitate, fie încercări proprii efectuate pe plan local.

Un sprijin foarte important pentru dezvoltarea gîndirii tehnice a inginerilor și tehnicienilor noștri, l-au reprezentat cărțile tehnice sovietice; încă din anul 1952 apar în întreprindere o serie de traduceri de cea mai mare importanță pentru specificul întreprinderii noastre.

Sub imboldul frumoaselor perspective ce se deschid întreprinderii noastre și pe baza literaturii sovietice, continuă preocuparea de îmbunătățire a proceselor tehnologice din întreprindere. O parte din preocupările colectivului de ingineri și tehnicieni sînt oglindite în caietele amintite, sub formă de referate dintre care se menționează următoarele:

— măsuri tehnico-economice ce trebuie luate pentru îmbunătățirea indicilor de utilizare și de consum la fabricarea sodei caustice prin electroliza cu mercur;

— măsuri tehnico-economice ce trebuie luate în vederea îmbunătățirii indicilor de utilizare și de consum la fabricarea amoniacului;

— alegerea procedeului de fabricare a aluminei cel mai avantajos din punct de vedere tehnico-economic, folosind bauxitele indigene;

— posibilități de îmbunătățire a indicilor de utilizare la fabricarea bicromatului de sodiu;

— considerente asupra fabricării glazurilor albe și transparente în industria ceramică etc.

În perioada 1954—1957 situația cercului sub aspectul exteriorizării activității tehnico-economice a lăsat de dorit.

Deși nu au fost întreprinse acțiuni de masă, totuși o mare parte dintre membrii cercului ASIT s-a preocupat de introducerea din ce în ce mai intensă a progreselor atinse în tehnica mondială, și în uzina noastră.

Spre sfîrșitul anului 1957, cercul ASIT al combinatului sub îndrumarea și sprijinul comitetului de partid, suferă o reorganizare în scopul unei activități de masă mai eficiente decît în anii precedenți. În urma acestei măsuri și ținînd seamă de uriașele realizări ale tehnicii și științei din ultimii ani, cercul ASIT și-a axat programul de muncă pe două căi oarecum distincte, și anume:

1) examinarea problemelor de bază din întreprinderea noastră din punct de vedere tehnico-economic (cărora s-a acordat peste 75% din activitatea organizată a asociației noastre).

2) informarea membrilor cercului și chiar a altor salariați asupra rezultatelor, în special cu caracter practic, obținute din domeniul științei și tehnicii actuale.

Dintre problemele studiate de către colective competente, realizate integral sau parțial, cum și în curs de realizare, se vor menționa cîteva mai importante:

— Pe baza unor expuneri documentate cu titlul „Elemente cu pondere mare în prețul de cost pentru produsele combinatului nostru necesare a fi studiate în scopul ieftinirii produselor" colectivele de tehnicieni și ingineri din secțiile productive s-au orientat asupra principalilor factori, asupra cărora s-au concentrat și se concentrează eforturile în scopul ieftinirii produselor. În acest sens, cercul ASIT prin grupele ASIT din secții, a lansat tematici de inovații, pentru fiecare secție, cuprinzînd în ordinea importanței, elementele cu ponderea cea mai mare în prețul de cost în jurul cărora este chemată să intervină întreaga masă de salariați. Totodată grupele cercului ASIT din secții s-au ocupat intens de rezolvarea tematicilor de inovații elaborate de cabinetul tehnic și au sprijinit cu perseverență acțiunea inițiată prin care fiecare inginer și tehnician este chemat să asigure realizarea unei economii de minimum 15—20 mii lei/an.

S-au organizat expuneri privind tehnologia produselor urmărindu-se următoarele obiective:

a) o ridicare a nivelului de cultură tehnică generală a salariaților care nu sînt specializați în problema respectivă prin expunerea sumară a schemei procesului tehnologic;

b) o aprofundare a tehnologiei produsului în cauză, pentru cei care lucrează în domeniul respectiv, prin expunerea amănunțită a dificultăților tehnice întîlnite în tehnologia aplicată pe plan local; aceasta se face la nivelul necesar acțiunilor practice de îmbunătățire a situației și constituie de fapt justificarea programării expunerii respective;

c) cunoașterea pe cît posibil a rezolvării problemelor dificile în țările cu industrie dezvoltată, prin expunerea documentației care ar putea să contribuie la îmbunătățirea situației pe plan local;

d) propuneri de îmbunătățire a tehnologiei, ținînd cont de posibilitățile economice, în special pe plan local.

După expunere, propunerile se discută și deseori se completează de către colectivul de muncă prezent, iar pentru acele propuneri care nu sînt suficient de justificate pentru a se programa aplicarea lor, se recomandă colective de specialiști pentru examinare, care vor confirma, completa sau infirma, propunerea respectivă.

— S-au inițiat cursuri de electrotehnică practică organizate în special pentru tehnicienii și inginerii chimiști, la care au participat și muncitori electricieni calificați.

— S-a organizat „conferința clorului" în care s-au examinat posibilitățile de îmbunătățire a indicilor în industria produselor clorosodice.

— Un succes deosebit a înregistrat cercul ASIT prin organizarea unei sesiuni tehnico-științifice în toamna anului 1958.

La un nivel impus de nevoile de exploatare a instalațiilor specifice combinatului nostru și ținînd seamă și de stadiul

tehnicii moderne, au fost prezentate în fața invitaților 12 referate, dintre care se menționează: Încercări de fabricare a clincherului aluminos prin procedeul calcar-sodă; Posibilități de aplicare a izotopilor radioactivi în industrie la combinatul chimic „Karl Marx"; Modernizarea unuia din vechile cuptoare de carbid, etc.

Cercul ASIT a participat, prin delegați, la diferite sesiuni de comunicări științifice organizate de alte cercuri sau filiale, prezentînd uneori referate de specialitate sau luînd parte activă la lămurirea unor probleme ridicate.

Cercul ASIT a organizat conferințe cu caracter științific cum au fost cele expuse de delegații Institutului de Fizică Atomică din București și anume: Eliberarea energiei nucleare; Despre reactori nucleari; Folosirea izotopilor radioactivi.

S-au organizat, de asemenea, conferințele de popularizare: Despre tehnica zborului în cosmos; — Despre tranzistori — semiconductoare și aplicațiile lor.

Ca urmare a sprijinului efectiv acordat de Institutul de Fizică Atomică din București precum și de Institutul de Cercetări Chimice, am început să efectuăm unele determinări cu izotopi radioactivi; pregătirea pentru folosirea permanentă a izotopilor radioactivi în combinat este în curs.

Acestea sînt numai cîteva exemple de muncă din activitatea cercului ASIT din combinat, care ilustrează în oarecare măsură modul în care inginerii și tehnicienii au înțeles să sprijine dezvoltarea procesului tehnic în combinat.

Prin acțiunea comună a colectivului de conducere și a cercului ASIT, îndrumați de comitetul de partid și sprijiniți de comitetul de întreprindere, cum și ca urmare a elanului muncitorilor, tehnicienilor, inginerilor și funcționarilor din combinat, întreprinderea noastră a cunoscut o dezvoltare remarcabilă. Astfel, producția globală între anii 1949 și 1959 a crescut de 3,54 ori.

La realizările de mai sus au contribuit într-o mare măsură mișcarea de inovații. Numai în perioada 1953—1958 s-au realizat economii în valoare de peste 28 milioane lei, iar pentru 1959 prespectivele de realizare a economiilor prin mișcarea de inovații depășesc media realizărilor din anii precedenți.

Dintre cele mai importante inovații se menționează următoarele: mărirea capacității de producție la uzina bicromat de sodiu; modificarea inelelor de strîngere la cuptorul carbid; mărirea capacității de producție la acid clorhidric.

Dintre inovațiile în curs de executare se menționează „schimbarea actualei metode de uscare a clorurii de polivinil și anume trecerea de la fluidizator la atomizor".

O măsură eficace luată de conducerea comitetului și sprijinită de cercul ASIT, este organizarea unor colective pentru descoperirea rezervelor interne, rezerve care sînt introduse în planul de măsuri tehnico-organizatorice spre realizare. Dintre cele mai importante se menționează următoarele: crearea condițiilor tehnice pentru exploatarea cuptorului III carbid la o sarcină de 9—10 MW și a cuptorului II carbid la o sarcină de 6 MW capacitatea de producție mărindu-se cu circa 20 %; realizarea în ultimii ani a unui complex de măsuri la instalația de fabricare a bicromatului de sodiu, care a dus la dublarea capacității de producție proiectată.

Aceste realizări au adus și reduceri importante ale prețului de cost, fie datorită ameliorării procesului tehnologic, fie datorită măririi productivității utilajelor, ca la clor lichid și bicromat, fie prin înlocuirea unei materii prime cu o alta mai ieftină — cum a fost înlocuirea mangalului de lemn cu cocs, la fabricarea carbidului.

Perspectivele de dezvoltare a industriei din alte țări și în special, perspective oglindite în mărețul plan septenal din U.R.S.S., trebuie să fie și sînt pentru noi un permanent îndemn să depunem toate eforturile pentru a răspunde cerințelor ridicate de dezvoltarea industriei noastre pe baza tehnicii celei mai înaintate.

Cercul ASIT va trebui să se preocupe cu mai multă perseverență de introducerea pe scară mai largă a tehnicii noi în combinat, să acorde suficient sprijin inovatorilor, să contribuie mai activ la popularizarea rezultatelor tehnico-științifice obținute de către unii salariați și să antreneze pentru rezolvarea problemelor tehnico-economice de bază, întregul colectiv tehnic și în special cadrele tinere ale combinatului.

Prin activitatea creatoare și de îndrumare, pe care o va desfășura, cercul ASIT își va da contribuția la măreața operă de construcție a socialismului la noi în țară.

ZECE ANI DE MUNCĂ ASIT LA UZINELE DE PRODUSE SODICE nr. 2

Se împlinesc zece ani de cînd, din inițiativa P.M.R., a luat ființă Asociația Științifică a Inginerilor și Tehnicienilor din Republica Populară Romînă, cu menirea de a călăuzi și dirija activitatea voluntară a inginerilor și tehnicienilor înspre rezolvarea complexului de probleme ridicat de practica construcției socialiste.

Așa cum se desprinde și din lucrările primului congres al ASIT, care a avut loc în mai 1951, socialismul poate fi construit numai pe baza unui progres continuu al științei și tehnicii, în toate domeniile economiei noastre naționale, pe baza unei continue sporiri a forțelor de producție, a colaborării strînse între cadrele tehnice vîrstnice și tinere și a ridicării de noi cadre tehnice din rîndurile oamenilor muncii. Și într-adevăr, în decursul a zece ani de activitate, ASIT a reușit să antreneze în munca sa cea mai mare parte a inginerilor și tehnicienilor noștri, care au rezolvat un important număr de probleme tehnico-științifice ale producției. Numeroase centre ASIT s-au preocupat îndeaproape de promovarea noului, de introducerea tehnicii avansate, acordînd un ajutor concret și susținut inovatorilor și raționalizatorilor, contribuind la generalizarea și însușirea tehnicii sovietice, la înrădăcinarea metodelor avansate de muncă și la buna organizarea a producției.

Toate aceste realizări au contribuit pe de o parte la ridicarea pregătirii științifice și politice a inginerilor și tehnicienilor și, pe de altă parte, la strîngerea legăturilor între ingineri, tehnicieni și muncitori — inginerul, tehnicianul și muncitorul fiind astăzi înfrățiți în lupta pentru realizarea sarcinilor de plan.

Deosebit de rodnică a fost activitatea desfășurată de membrii cercurilor ASIT în cadrul cabinetelor tehnice, care au devenit adevărate centre de dezvoltare și înfăptuire a spiritului inovator al oamenilor muncii, adevărate focare de răspîndire a culturii tehnice în rîndul muncitorilor pentru a-i ridica la nivelul fruntașilor în producție, la nivelul tehnicienilor.

Prezența în subsolul țării noastre a unor bogății naturale, ca: țiței, cărbune, gaz natural, sare, calcar și altele face, după cum arată tovarășul Gh. Gheorghiu-Dej, țara noastră predestinată dezvoltării unei puternice industrii chimice, atît de sinteze organice, cît și a unei industrii anorganice; una dintre ramurile de bază ale industriei anorganice formînd-o industria clorosodică care, alături de industria acidului sulfuric, constituie una dintre puținele ramuri ale industriei chimice care au depășit o vechime de 6 decenii în țara noastră.

După eliberarea patriei noastre s-a pus problema menținerii uzinei noastre în producție, a refacerii instalațiilor avariate, și a îmbunătățirii tehnologiei de fabricație, în lumina informațiilor documentare mai noi. S-a reușit ca prin efortul comun al întregului colectiv de muncitori, tehnicieni și ingineri ai fabricii, să se repună în funcțiune toate secțiile de producție și să se atingă volumul producției antebelice.

Imediat după actul istoric al naționalizării, partidul și guvernul au trasat sarcini noi de depășire a producției atinse. Și muncitorii, tehnicienii și inginerii uzinei s-au arătat demni de marea sarcină ce le-a fost trasată de partid, reușind ca

în anul 1949 să depăşească producţia anului 1938, membrii cercului ASIT contribuind din plin la rezolvarea problemelor tehnice ce decurgeau din aceasta.

Directivele Congresului al II-lea P.M.R. trasează sarcina măririi capacităţii anuale de producţie la bicarbonat de sodiu brut, la 200 000 t, precum şi împătrirea capacităţii de caustificare. În acest sens, un colectiv de membri ASIT dintre cadrele tehnice ale uzinei, în colaborare cu IPROCHIM a elaborat proiectul de mărire a capacităţii uzinei, valorificînd astfel întreaga experienţă practică cîştigată de-a lungul anilor, şi un bogat material documentar sovietic cu ultimele cuceriri ale tehnicii în acest domeniu.

În întocmirea proiectului general, cercul nostru ASIT s-a orientat înspre atingerea următoarelor obiective:

—mecanizarea la maximum a procesului de producţie;

—îmbunătăţirea anumitor faze de fabricaţie;

—modernizarea utilajelor cheie vechi, prin proiectarea de utilaje de mare capacitate şi productivitate.

În acest scop, membrii cercului nostru ASIT, împreună cu proiectanţii IPROCHIM, s-au slujit în primul rînd de documentaţia tehnică sovietică care le stătea la îndemînă şi de o serie de schimburi de experienţă făcute cu specialişti sovietici şi ai ţărilor socialiste surori, producătoare de sodă (R. Cehoslovacă şi R.P. Polonă).

În cadrul proiectului de mărire a capacităţii de producţie a uzinei, s-a făcut mecanizarea alimentării cuptoarelor de var, s-a modificat construcţia coloanelor de carbonatare, ridicîndu-se astfel productivitatea lor cu peste 60%, s-au introdus calcinatoare rotative cu productivitate triplă faţă de vechile cuptoare, s-a îmbunătăţit purificarea gazelor cu CO_2 prin intercalarea de electrofiltre pe circuit şi s-a introdus transportul pneumatic în locul celui mecanic.

După terminarea etapei de proiectare, membrii cercului ASIT de la UPSOM au adus o contribuţie deosebit de preţioasă la realizarea etapei de investiţii, prin asistenţa tehnică acordată constructorilor pe tot parcursul lucrărilor de construcţii şi montaj. În modul acesta s-a reuşit să se îmbunătăţească în decursul anilor, calitatea lucrărilor de construcţii şi montaj, cum şi formarea în cadrul şantierelor de la UPSOM a unor specialişti în domeniul construcţiilor şi montajelor specifice industriei sodei.

Contribuţia cea mai importantă a membrilor cercului ASIT din uzina noastră a fost dată în perioada grea de punere în funcţiune, dare în exploatare şi atingere a capacităţilor proiectate ale noilor utilaje şi instalaţii.

În acele momente de mare răspundere, inginerii şi tehnicienii din producţie chemaţi să rezolve aceste probleme, au apelat la sprijinul celorlalţi tehnicieni grupaţi în cercul ASIT, ori de cîte ori se iveau dificultăţi a căror rezolvare depăşea puterile colectivului de la locul de muncă respectiv.

Sectorul de cercetări care are un efectiv destul de restrîns, cu care trebuie să rezolve sarcini importante, a reuşit — apelînd deseori la sprijinul ASIT — să elucideze o serie de probleme.

În acest domeniu s-au obţinut o serie de realizări; în cele ce urmează, citäm cîteva dintre cele mai importante:

— Studiul asupra îmbunătăţirii consumului specific de calcar, în fabricarea sodei calcinate, stabilindu-se condiţiile optime de exploatare a noilor utilaje, în scopul atingerii unui consum specific cît mai redus.

S-au studiat şi verificat capacităţile de producţie ale diverselor utilaje, reuşindu-se să se atingă capacitatea proiectată şi chiar depăşind-o.

O preocupare constantă pentru membrii cercului ASIT a fost îmbunătăţirea calităţii produselor uzinei. În acest domeniu, sectorul de cercetări, ajutat în largă măsură de membrii componenţi ai cercului ASIT, a reuşit într-un interval de timp relativ scurt, să rezolve o serie de probleme importante, ca:

— Îmbunătăţirea calităţii sodei calcinate prin adaos de ape amoniacale de la cocserie, care conţinînd sulfuri de amoniu, precipită fierul şi scad astfel conţinutul de fier al produsului final.

— Un grup de ingineri, membri ai cercului ASIT, au pus la punct utilizarea ţevilor de răcire bachelitizate la coloanele de carbonatare — precipitare; ei au reuşit să rezolve, pentru întîia dată în industria sodei, problema atît de importantă a eliminării totale a coroziunii acestor ţevi, mărind într-o mare măsură durata lor de funcţionare şi eliminînd la coloana experimentală, toate deranjamentele de producţie provocate de frecvenţa spargere a acestor ţevi.

— Pentru îmbunătăţirea calităţii sodei caustice s-au pus la punct prin studii îndelungate, efectuate de un colectiv ASIT, premizele teoretice necesare obţinerii unei sode caustice cu un conţinut de peste 96% NaOH.

Urmînd îndrumarea comitetului de partid din întreprindere, cercul nostru ASIT şi-a făcut o sarcină de cinste din traducerea în viaţă a sarcinilor ce revin din cuvîntarea rostită de tovarăşul Gh. Gheorghiu-Dej la şedinţa plenară a C.C. al P.M.R. din 26—28 noiembrie 1958, situînd în centrul preocupărilor sale problemele legate de rentabilizarea întreprinderii. Garanţia înfăptuirii acestui deziderat o constituie interesul manifestat de întregul colectiv de muncă al uzinei şi în special de membrii ASIT, faţă de reducerea substanţială a consumurilor de materii prime şi auxiliare (apă, abur şi energie electrică).

În această privinţă, datorită permanentei preocupări a membrilor cercului ASIT şi entuziasmului de care au dat dovadă muncitorii noştri, s-a reuşit să se economisească numai în primul trimestru al anului în curs, zeci de tone de amoniac, sute de tone de calcar şi cocs, precum şi cantităţi importante de abur şi energie electrică, economie ce însumează peste 300 000 lei. Se înţelege că această cifră a scăzut în mod corespunzător preţul de cost al produselor noastre. Această preocupare continuă să rămînă principala sarcină a membrilor cercului ASIT şi întregului colectiv de muncă al UPSOM, avînd certitudinea că într-un viitor apropiat se vor realiza economii şi mai substanţiale, astfel încît uzina noastră să atingă o înaltă rentabilitate.

În spiritul plenarei din noiembrie 1958, colectivul de ingineri şi tehnicieni s-a preocupat într-o măsură destul de mare de descoperirea şi punerea în valoare a rezervelor interne ale producţiei, obţinîndu-se următoarele realizări:

— Condensatele leşioase rezultate de la fabricarea hidroxidului de sodiu, care nu aveau întrebuinţare în trecut, au fost purificate prin întrebuinţarea schimbărilor de ioni, putînd fi astfel utilizate cu mult succes la dedurizarea apei de alimentare a cazanelor de abur. În modul acesta s-a reuşit să se rezolve o problemă vitală pentru uzină şi anume, asigurarea funcţionării în bune condiţii a cazanelor de abur din noua termocentrală, la capacitatea lor maximă de producţie. O consecinţă a acestei realizări a constat în posibilitatea sporirii simţitoare a producţiei de energie electrică, putîndu-se debita în sistemul energetic „Ardeal" sute de mii de kilowaţi peste cantitatea planificată.

— O altă rezervă internă descoperită şi valorificată de un grup de membri ASIT o constituie utilizarea deşeurilor de sulfat de sodiu, rezultate din procesul de fabricare a silicagelului şi de dezalcalinizarea condensatelor rezultate de la fabricarea sodei caustice. Prin această măsură s-a reuşit să se reducă consumul specific de ghips de la 40 la 14 kg/t NaOH.

Lărgirea sortimentului de produse al uzinei a format, de asemenea, o preocupare a inginerilor şi tehnicienilor membri ai cercului ASIT. Pentru întîia oară la noi în ţară s-a reuşit să se fabrice, după o metodă originală, silicagelul, un produs destul de important în sectorul chimic. În prezent, uzina a reuşit, prin mijloace proprii şi resurse interne, să aibă o nouă secţie de fabricare a silicagelului, a cărei producţie acoperă în întregime necesităţile pieţei interne şi creează serioase disponibilităţi pentru export. Preţul de cost şi calitatea produsului obţinut rivalizează cu cele mai bune produse de pe piaţa mondială.

Pentru realizarea uneia dintre cele mai importante sarcini ale cercului ASIT — ridicarea calificării profesionale a muncitorilor şi tehnicienilor din întreprinderi — cercul ASIT din uzina noastră a organizat o serie de conferinţe cu subiecte specifice activităţii întreprinderii, cum şi cu subiecte de cultură tehnică generală, care s-au bucurat de o largă participare a maselor de muncitori, tehnicieni şi ingineri din întreprindere. S-au organizat, de asemenea, cu concursul cercului ASIT, cursuri de minim tehnic la centrala termoelectrică, cursuri care funcţionează şi în prezent. Membrii cercului ASIT participă într-o largă măsură la instruirea viitoarelor cadre de muncitori calificaţi. Tot la uzina noastră se instruesc, din punct de vedere practic, noile cadre de ingineri, meşteri şi

muncitori calificați, necesare punerii în funcțiune a Uzinei de Sodă nr. 2.

Pentru luna mai a anului curent s-a pregătit în cadrul cercului ASIT din întreprindere o sesiune de comunicări științifice pentru care, s-a elaborat un material bogat, tratînd probleme specifice industriei sodei, la un nivel tehnico-științific ridicat.

Cercul nostru ASIT a participat efectiv și la organizarea unor conferințe care s-au ținut în cadrul filialei regionale Cluj în fața membrilor cercului ASIT al Facultății de Chimie „Victor Babeș".

Pe linia colaborării cu cercurile ASIT din alte întreprinderi ale regiunii Cluj, s-a organizat în cursul lunii februarie, la uzinele „Industria Sîrmei" din Cîmpia Turzii, o conferință avînd ca subiect îmbunătățirea calității silicatului de sodiu lichid necesar fabricării electrozilor de sudură.

În cadrul activității de sprijinire a inovatorilor și a raționalizatorilor în producție, membrii cercului ASIT au reușit să dea un puternic avînt mișcării de inovații. Astfel, în anul 1958 au fost prezentate cabinetului tehnic 380 propuneri de inovații, dintre care 244 au fost acceptate și aplicate, 112 respinse, iar restul admise pentru studiu și experimentare. Prin aplicarea acestor inovații s-a realizat o economie postcalculată de 4 319 422 lei.

În scopul îmbunătățirii continue a mișcării de inovații și a îndrumării activității creatoare a inovatorilor și în general a tuturor oamenilor muncii, înspre realizarea sarcinilor trasate de plenara din noiembrie 1958, cercul ASIT al UPSOM a adresat tuturor întreprinderilor din regiunea Cluj o chemare la întrecere, pe linie de inovații, avînd drept obiective realizarea minimum a 10 000 lei economie de fiecare membru ASIT și în final, a minimum 1 000 lei de cap de salariat, pe anul 1959. Întreaga activitate a cercului ASIT de la UPSOM constituie o mărturie a atașamentului membrilor săi față de Partidul Muncitoresc Romîn și actuala orînduire de stat.

Cercul ASIT consideră de datoria sa să continue să antreneze mase cît mai largi de ingineri și tehnicieni în munca tehnico-științifică și tehnico-economică, astfel încît contribuția acestora la perfecționarea procesului de producție al uzinei să fie cît mai cuprinzătoare și cît mai valoroasă și prin aceasta să contribuie la continua dezvoltare și înflorire a patriei noastre.

★

Secția de Chimie a Filialei Regionale ASIT Timișoara, a organizat prin Comisia de analitică, în colaborare cu Casa Prieteniei Romîno-Sovietice, în ziua de 5 mai a.c., un simpozion cu tema *„Noutăți în chimia analitică"*.

*

Secția de Chimie a Filialei regionale ASIT Timișoara a organizat, în colaborare cu Grupul de documentare tehnică al M.I.P.C. o sesiune de referate, pe ziua de 29 mai a.c., cu următorul program de referate:

Ing. E. Maurer, Fabrica Chimică Timișoara: *Obținerea detergenților de tip alchil-aril-sulfonici plecînd de la parafine clorurate și de la olefine"*.

Ing. V. Ioniță, Fabrica Timiș, Timișoara: *„Automatizarea în industria chimică"*.

Ing. I. Popa, Fabrica Solventul Timișoara: *„Epurarea apei prin schimbători de ioni"*.

Ing. O. Weber, Fabrica Solventul Timișoara: *„Obținerea anhidridei ftalice pe scară industrială"*.

EGALEAZĂ CAUCIUCUL SINTETIC PE CEL NATURAL ?

Eforturile cercetătorilor din industria cauciucului sintetic se îndreaptă mereu spre obținerea unui produs care să posede caracteristici cît mai apropiate de cele ale cauciucului natural și, în special, în ceea ce privește elasticitatea și dezvoltarea căldurii în timpul solicitărilor dinamice, cele două proprietăți mai importante din punct de vedere tehnic; celelalte caracteristici fiind mai ușor de obținut, unele din ele fiind chiar superioare în unele cazuri la cauciucul sintetic față de cel natural.

Dat fiind că pe calea polimerizării amestecurilor și prin modificarea condițiilor de polimerizare prin utilizarea substanțelor de polimerizare cunoscute pînă în prezent, nu s-au făcut progrese apreciabile, pe calea atingerii proprietăților cauciucului natural — care după cum se știe este un poliizopren — atenția cercetătorilor s-a îndreptat spre studierea structurii poliizoprenului și a condițiilor speciale de polimerizare, grație cărora se pot obține diferiți izomeri.

Polimerizarea în emulsie a izoprenului a dat ca rezultat un poliizopren care nu poseda caractaristici satisfăcătoare.

Se menționează că dezvoltarea sintezei cauciucului s-a făcut pe calea butadienei, deoarece nu se cunoștea încă alt procedeu pentru producerea economică a izoprenului.

Ca urmare a progreselor realizate în petrochimie, este de așteptat — așa cum se arată în lucrările lui N. P. Fedorenko, G. F. Borissowitsch și W. Reppe, să se găsească formule de sinteză perfecționate pentru obținerea izoprenului.

După părerea specialiștilor în materie, trebuie să se plece fie de la izobutilenă și formaldehidă, fie de la izopentan sau izoamilenă prin dehidrogenare.

În articol se dă o schemă simplificată a structurii poliizoprenului, din punct de vedere al caracteristicilor chimice și fizice, și anume:

— constituția unității structurale (merul);
— prezența sau absența grupelor polare;
— gradul de nesaturare;
— poziția unității structurale (merului) în catena macromoleculei;
— posibilitățile de legare în această catenă;
— legarea spațială a catenelor laterale (raport cis-trans);
— gradul de ramificare;
— gradul de formare a rețelei;
— lungimea catenei și repartizarea lungimii catenei;
— capacitatea de cristalizare;
— greutatea moleculară medie;
— repartiția greutății moleculare;
— mobilitatea catenelor principale și laterale;
— energia de coeziune.

Observînd această schemă, ne dăm seama ce număr mare de proprietăți trebuie luate în considerare pentru a realiza un anumit polimerizat.

Este foarte greu ca produsul sintetizat să posede aceleași proprietăți ca izoprenul natural. S-au întreprins cercetări interesante pentru a se constata cum se formează poliizoprenul în plantele producătoare de cauciuc, cercetări menite să vină în ajutorul sintezei pe scară industrială.

În articol se descriu în amănunt sinteza și studiul poliizoprenului tehnic, precum și proprietățile tehnologice ale cis-1,4-poliizoprenului. Numeroase tabele comparative, diagrame și spectrograme ilustrează rezultatele cercetărilor.

Se trage concluzia că s-a realizat în ultimul timp un progres însemnat în domeniul cauciucului sintetic. Proprietățile chimice și fizice ale cauciucului sintetic sînt din ce în ce mai apropiate de cele ale cauciucului natural. Se produc actualmente vulcanizate ale căror caracteristici tehnologice sînt aproape identice cu ale vulcanizatelor din cauciuc natural.

Dacă va fi rezolvată și problema economicității producerii noilor tipuri de cauciuc sintetic, se prevede în viitor o extindere neobișnuit de rapidă a domeniului lor de utilizare.

Plaste und Kautschuk nr. 3/1959.

INSTITUTUL POLITEHNIC IAŞI
FACULTATEA DE CHIMIE INDUSTRIALĂ

TEME DE CERCETARE

I. **Valorificarea unor zăcăminte :**

1. Obţinerea titanului din minereu de sfen
2. Flotarea minereurilor din zăcămîntul Tibleş
3. Asupra valorificării minereurilor sărace de mangan
4. Valorificarea unor roci din regiunea Baia Mare ca îngrăşămînt

II. **Valorificarea unor deşeuri :**

5. Valorificarea fosfoghipsului de fosfat şi sulfat de amoniu
6. Obţinerea de detergenţi din uleiul de fuzel de la fabricarea spirtului
7. Obţinerea de detergenţi din dodecenele de la fabricarea izooctanului

III. **Îmbunătăţiri de procese tehnologice, procese tehnologice noi**

8. Studiul chimismului de fierbere în procedeul sodă-sulf de obţinere a celulozei
9. Aspecte chimico-coloidale în încleierea hîrtiei
10. Dezincrustarea stufului
11. Urmărirea celulozei de mare randament pe produse papetare
12. Stabilitatea coloranţilor direcţi şi acizi, fabricaţi în R.P.R. la temperaturi peste 100^0 = vopsirea fibrelor
13. Contribuţii la cunoaşterea tanajului mixt aldehide—săruri bazice de crom
14. Asupra condiţiilor de retanaj cu aldehidă formică a pielii pentru talpă
15. Asupra unor parametri în procesul carbonatării de la obţinerea sodei amoniacale
16. Absorbţia bioxidului de carbon în procedeele cu sare intermediară
17. Asupra determinării cantitative a sedimentului în extractele tanante indigene
18. Contribuţii la ameliorarea condiţiilor de extracţie prin sulfatare şi prin încălzirea cojii şi lemnului de stejar
19. Asupra unor caracteristici tehnologice ale extractelor tanante vegetale

IV. **Substanţe noi şi domenii noi de folosire**

20. Derivaţi polivinilici coloraţi
21. Sulfamide provenite din acizi fenoxiacetici
22. Coloranţi pe bază de acid diaminostilben disulfonic
23. Comportarea de tanaj a extractelor de salcie
24. Studiul comparativ al celulozelor obţinute din *Phragmites communis* şi *Arundo Donax* în fabricarea viscozei
25. Sinteze de coloranţi cu cicluri de benzofenonă şi comportările lor tinctoriale
26. Schimbători de ioni din semicocs

V. **Combaterea coroziunii**

27. Mijloacele de protecţie a conductei de apă Iaşi-Timişeşti
28. Rezistenţa la coroziune a materialelor de construcţie
29. Comportarea peliculelor de vopsea în producţia oţelurilor
30. Comportarea peliculelor de uleiuri vegetale *p*H diferit
31. Fosfatarea la regim normal ca mijloc de protecţie

VI. **Aparate noi**

32. Ebuliometru cu termocuplu

TEME DE DISERTAŢIE

1. Fosforul în rocile sedimentare din R.P.R.
2. Analiza aliajelor de zinc prin polarografie
3. Influenţa adaosurilor în dezagregarea apatitei cu acid sulfuric
4. Relaţii între vechimea cărbunilor şi capacitatea de schimb a schimbătorilor obţinuţi din aceştia
5. Valorificarea zăcămintelor de turbă de la Dersca şi Răchiteni pe îngrăşăminte şi produse chimice
6. Derivaţi xantinici cu nucleu condensaţi
7. Esteri aril celulozici
8. Esteri celulozici aminaţi
9. Contribuţii la sinteza glicolilor 1,3
10. Derivaţi aril-barbiturici
11. Alcaloizi izochinolinici — Derivaţi noi — sintetici
12. Vulcanizate de cauciuc cu însuşiri diferite pentru anvelope
13. Contribuţii la cunoaşterea influenţei agitării asupra cineticii vopsirii ţesăturilor din fibre celulozice
14. Contribuţii la studiul comportării tinctoriale a vîrfurilor fibrelor de lînă

★

INDUSTRIA MEDICALĂ A U.R.S.S. ÎN ANII 1959—1965

Documentul istoric „Cifrele de control ale dezvoltării economiei naţionale a U.R.S.S. în anii 1959—1965", expus de tov. N. S. Hruşciov la cel de-al XXI-lea Congres extraordinar al P.C.U.S. în care sînt expuse perspectivele măreţe ale construirii comunismului, a fost primit cu o mare bucurie de poporul sovietic şi de întreaga omenire progresistă.

Dezvoltînd sarcinile noului plan septenal, partidul a plecat de la învăţătura leninistă referitoare la importanţa primordială a industriei grele. Ramurile ei importante — metalurgia, industria combustibililor, energetica şi chimia—se vor dezvolta în anii 1959—1965 într-un ritm foarte rapid. Producţia industrială totală va creşte cu 80%. Volumul investiţiilor de stat în toată economia naţională va reprezenta 1 970 miliarde ruble, din care 25 400 000 000 sînt prevăzute pentru construcţii de spitale, aşezăminte de asigurări sociale, cultură fizică şi sport şi industrie medicală. Această cifră este cu 80% mai mare ca cea prevăzută în 1952—1958.

Se va dezvolta puternic industria de medicamente, în special cea de antibiotice şi a altor medicamente eficace moderne. Creşterea totală a industriei medicale în 1965 va fi de 3% faţă de 1958, din care producţia de antibiotice va creşte cu 3,7%, cea de vitamine cu 6%, aparatura medicală cu 2—2,5 %.

Principalele direcţii de dezvoltare a industriei medicale pe anii 1959—1965 sînt următoarele :

— dezvoltarea producţiei tuturor grupelor de bază a industriei medicale (industria chimico-farmaceutică, fitochimică, industria vitaminelor, hormonilor, a preparatelor opoterapice, seruri şi vaccinuri, instrumentar medical etc.) pînă la nivelul satisfacerii totale a organelor medicale şi a populaţiei ;

— asimilarea medicamentelor noi, mai eficace şi a instrumentarului mai perfecţionat ;

— dezvoltarea suficientă a producţiei de medicamente în ambalaje individuale, în scopul deservirii mai rapide a populaţiei ;

— continuarea dezvoltării cercetării ştiinţifice şi a lucrărilor de creare a instrumentarelor medicale noi, stabilirea unei tehnologii avansate pentru fabricarea lor, precum şi îmbunătăţirea indicilor tehnico-economici ai fabricilor existente ;

Volumul producţiei instrumentarului medical, a aparatelor şi dispozitivelor, va atinge suma de 1 607 milioane ruble, adică va creşte — faţă de 1958 — de 2,6 ori. Nomenclatura produselor va creşte de la 1 700 la 2 100 denumiri.

În planul septenal se prevede asimilarea industrială a circa 20 hormoni steroizi sintetici, printre care cortizon şi derivaţi, 19 noi steroizi etc.

Producţia preparatelor bacteriene în institutele de subordonare unională va creşte în 1965 cu 70% şi se va ridica la cifra de 410 milioane ruble/an, iar în cele de subordonare republicană se va ridica la cifra de 143 milioane ruble. Se prevede o creştere marcată a producţiei vaccinului antipoliomielitic, a gamaglobulinei, a vaccinului BCG etc.

Producţia de plante medicinale de cultură va creşte de mai mult de patru ori. Planul septenal prevede introducerea în cultură a încă 25 plante medicinale, printre care *Giug-seng*, *Senecio Plathyphillus*, *Securinega suffructicosa*, *Leuzea carthamoides*, *Lobelia* etc.

Sarcini importante se prevăd institutelor de cercetări departamentale. Ele trebuie să lărgească şi să aprofundeze cercetările pentru găsirea de noi medicamente mai eficace, de noi aparate şi instrumentar medical.

O atenţie deosebită a oamenilor de ştiinţă trebuie să fie acordată îmbunătăţirii produselor existente. Această muncă trebuie dusă împreună cu laboratoarele uzinale. Institutele de cercetări trebuie să acorde un ajutor sistematic.

★

CERCETĂRI NUCLEARE ÎN REPUBLICA POPULARĂ POLONĂ

Imediat după terminarea celui de-al doilea război mondial, au fost create în R. P. Polonă două centre de cercetare a fizicii nucleare, şi anume la universităţile de la Varşovia şi de la Cracovia. Institutul de cercetări pentru fizica particulelor elementare a fost întemeiat în anul 1954, avînd între altele şi sarcina de a pregăti construirea unui reactor nuclear. În anul 1955, Uniunea Sovietică a oferit livrarea unui reactor nuclear experimental şi a unui ciclotron, precum şi posibilitatea procurării instrumentelor moderne de cercetare şi specializarea cercetătorilor în laboratoarele sovietice. În acelaşi an a fost înfiinţat Institutul de cercetări nucleare şi s-a început construirea centrului atomic la Swierk, lîngă Varşovia.

În vederea coordonării tuturor lucrărilor în legătură cu problemele nucleare, a fost numit un comisar al guvernului în fruntea Comisiei de Stat pentru valorificarea energiei nucleare. Membrii comisiei au fost aleşi dintre repezentanţii ştiinţii şi ai economiei naţionale. Specialiştii au elaborat un plan de perspectivă care prevede întemeierea unei industrii atomice, pregătirea cadrelor, folosirea izotopilor radioactivi în ştiinţa pură, în industrie şi în medicină şi trasează o linie de cercetare în domeniul fizicii nucleare, radiochimiei, electronicii şi al altor ramuri importante în legătură cu valorificarea energiei nucleare.

Institutul de cercetări nucleare are mai mult de 1 000 colaboratori şi are următoarele secţii : fizica nucleară, fizica teoretică, razele cosmice, electronica, tehnica reactoarelor, tehnologia chimică a materialelor de construcţie, radiochimia, radiobiologia, producţia şi repartizarea izotopilor radioactivi, chimia analitică, protecţia muncii şi pregătirea cadrelor. Institutul are, de asemenea, un birou central de construcţie, ateliere centrale şi o serie de centre auxiliare. Reactorul nuclear este deja în funcţiune, iar ciclotronul de la Cracovia este aproape terminat.

Reactorul nuclear experimental are o capacitate de 2 000 kW. El are un sistem de răcire cu apă şi se întrebuinţează drept combustibil uraniu îmbogăţit. Din cauza construcţiei bine puse la punct, reactorul poate servi la efectuarea diferitelor cercetări şi la producerea izotopilor. Spectrograful neutronic al institutului a fost proiectat şi executat în întregime de specialişti polonezi.

Ciclotronul de la Cracovia va avea o capacitate de 12,5 MeV pentru deuteroni.

Institutul de la Varşovia este înzestrat cu un reactor nuclear, cu un generator în cascadă de 800 kV şi va avea, în curînd, un generator Van der Graaf, de 4 000 kV. Este în curs de construcţie un accelerator liniar de 10 MeV.

În domeniul fizicii neutronilor se execută aici lucrări asupra reacţiilor de energii joase, asupra spectroscopiei beta şi gama, asupra cercetării structurii materiei cu ajutorul difracţiei de neutroni, etc. La Cracovia, o importanţă specială a fost acordată reacţiilor nucleare, mai ales fiziunii cu fotoni, spectroscopiei nucleare, cercetării structurii materiei cu ajutorul neutronilor înceţi şi cercetării rezonanţei nucleare paramagnetice.

Laboratoarele Institutului pentru cercetarea razelor cosmice de la Varşovia, Lodz şi Cracovia, efectuează cercetări asupra pleiezilor cosmice, asupra ciocnirii energiilor înalte, cu ajutorul tehnicii de emulsie sau cu contoare, în colaborare cu străinătatea.

Cu problemele energiei nucleare se ocupă — în cadrul Institutului pentru cercetări nucleare — centrul de cercetare pentru tehnica reactoarelor, deocamdată numai teoretic, sau în domeniul proiectării, din cauza lipsei unor laboratoare adecvate, care sînt încă în curs de construcţie. Între timp se proiectează un nou reactor experimental, care urmează să fie executat în întregime de specialişti polonezi.

Secţia de cercetări pentru tehnologie chimică a Institutului de cercetări nucleare se ocupă cu problemele prelucrării materiilor prime care conţin uraniu, precum şi cu obţinerea combinaţiilor de uraniu extra pure, pentru folosire în reactoare nucleare. Diferite lucrări referitoare la metodele de prospectare, de obţinere şi de prelucrare a minereurilor de uraniu, sînt abordate în colaborare cu Institutul de geologie. Chimia şi tehnologia combinaţiilor de uraniu, a moderatoarelor, a agenţilor de răcire şi a altor materiale folosite în tehnica nucleară vor forma, de asemenea, obiectul cercetărilor acestui institut, într-un viitor apropiat. Institutul analitic se ocupă, de asemenea, cu o serie de probleme importante.

Secţia de radiochimie cercetează metodele de separare radiochimice, chimia plutoniului etc.

Izotopii radioactivi importaţi sînt întrebuinţaţi în 140 de laboratoare diferite. Într-un viitor apropiat se va porni cu producţie proprie de izotopi, şi anume : ^{131}I, ^{24}Na, ^{198}Au, ^{32}P şi ^{14}C. S-a prevăzut, de asemenea, prepararea cobaltului, iridiului, tehneţiului radioactiv, pentru defectoscopie.

Institutul de oncologie din Varşovia întrebuinţează o cantitate de ^{60}Co, avînd o intensitate de 400 c.

Institutul agricol din Varşovia studiază probleme referitoare la fiziologia plantelor cu ajutorul izotopilor radioactivi.

Academia pentru mine şi metalurgie colaborează cu Institutul de cercetări nucleare, în domeniul metodelor de cercetare geologice. Una dintre metodele elaborate este aplicată actualmente în minele de potasiu, la foraj.

Numeroase instrumente necesare cercetării nucleare sînt fabricate în R. P. Polonă şi o parte dintre acestea sînt şi exportate.

Problema protecţiei contra razelor a fost studiată în R. P. Polonă încă din anul 1955. Comitetul pentru protecţia contra razelor se ocupă cu coordonarea cercetării în acest domeniu şi cu elaborarea normelor de protecţie. Există şi un laborator central care colaborează cu Institutul de medicina muncii şi cu Institutul central pentru protecţia muncii.

Republica Populară Polonă colaborează în domeniul problemelor nucleare cu mai multe ţări şi primeşte un ajutor preţios şi dezinteresat din partea Uniunii Sovietice.

Oamenii de ştiinţă din R.P.P. activează în cadrul mai multor organizaţii internaţionale, dintre care menţionăm Institutul de cercetări nucleare de la Dubna (U.R.S.S.) şi Agentura internaţională atomică.

★

ŞTIRI DIN R. S. S. ARMEANĂ

Consiliul de Miniştri al R.S.S. Armeană a elaborat un plan pentru dezvoltarea industriei chimice. În septenalul care urmează, producţia industriei chimice se va mări de patru ori. Baza de materie primă va fi lărgită şi bilanţul energetic va fi îmbunătăţit esenţial prin terminarea în anul 1960 a conductei, care va aduce gaze naturale din Karadag (Azerbaidjan). Programul elaborat prevede valorificarea pe scară largă a materiilor prime minerale locale. Au fost elaborate metode de obţinere a materialelor antiacid şi electroizolant din piatră ponce şi din bazalt, în vederea economizării porţelanului. S-au elaborat, în colaborare cu mai multe institute de cercetare şi de proiectare, metode de valorificare a sienitelor nefelinice, care se găsesc în cantităţi mari în raionul Ahtinsk. S-a hotărît construirea unui combinat chimic în apropierea zăcămintelor din Ahtinsk. După calculele întocmite investiţiile vor fi amortizate în 3—4 ani. Combinatul va produce în septenal mai ales alumina, ciment portland, acid silicic ultra pur, potasă etc. În special, sînt interesante metasilicatul de sodiu şi erevanita, care se obţin din sienită. Erevanita va fi folosită la mărirea şi îmbunătăţirea calităţii sticlei, iar metasilicatul de sodiu la obţinerea faianţei şi a porţelanului şi, în industria textilă, pentru înlocuirea sodei caustice şi a potasei. S-a prevăzut, de asemenea, obţinerea cristalelor artificiale de cuarţ din sienită. Prin prelucrarea complexă se vor mai obţine semiconductori, sticle optice, azotat de potasiu, sticlă solubilă, agenţi de spălare şi de degrasare etc.

Zăcăminte de sare foarte valoroase au fost descoperite recent în apropierea oraşului Erevan. Avînd în vedere că necesarul de sare al Armeniei va fi de 130 000 t/an la sfîrşitul septenalului, acest fapt este foarte important pentru viitoarea dezvoltare a industriei chimice din întreaga Transcaucazie.

Pentru necesarul energetic se vor construi în intervalul 1959—1965 mai multe centrale termice cu gaze naturale. Pentru folosirea rezervelor de apă ale lacului Sevan a fost elaborat un program concret.

In dorința de a veni în ajutorul inginerilor și tehnicienilor din întreprinderi și institute pentru ridicarea nivelului lor profesional și îmbunătățirea continuă a proceselor tehnologice, revista noastră publică referate din publicațiile de specialitate asupra ultimelor noutăți din domeniul tehnologiei chimice.

Tovarășii care doresc să cunoască materialul de bază recenzat se vor adresa redacției, indicînd titlul materialului și numerele indicative aflate la sfîrșitul lui.

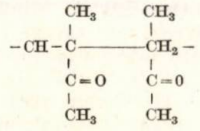
Macromolecule

POLIMERIZAREA METIL-IZOPROPENIL-CETONEI Prin polimerizarea metil-izopropenil-cetonei s-a obținut un polimer dur și sticlos. Pentru încercările executate a fost întrebuințat o metil-izopropenil-cetonă purificată prin distilare în întuneric, în vid, într-o atmosferă de azot, care apoi a fost păstrată în întuneric la $-10 - 0°C$.

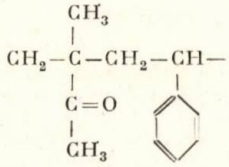
Au fost efectuate polimerizări în bloc, în soluție, în emulsie și în perle.

Polimerizarea în bloc poate fi executată pe scară industrială, rezultînd un polimer adecvat pentru presare. Drept inițiator de polimerizare s-a întrebuințat azo-izobutiro-nitril. La polimerizare în soluție rezultatele cele mai bune au fost obținute la folosirea următorilor solvenți: ulei mineral, ciclohexan și 2,2,4-trimetilpentan (izo-octan), folosind, de asemenea, azo-izobutironitril ca inițiator. Polimerizarea în emulsie a fost cea mai simplă. S-au obținut randamente bune, folosind drept inițiator persulfat de potasiu sau azo-izobutironitril. Această metodă este adecvată atît la polimerizare, cît și la copolimerizare cu alți monomeri. La polimerizarea în perle rezultatele au fost nesatisfăcătoare.

Polimetil-izopropenil-cetona are următoarea formulă chimică:



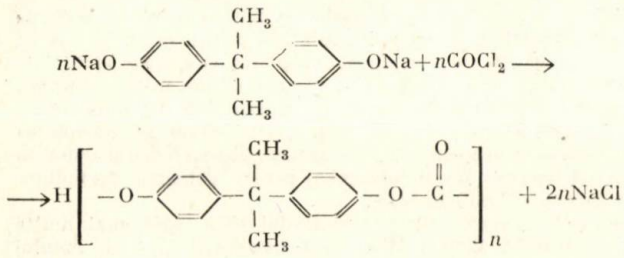
La copolimerizare, rezultatele cele mai bune au fost obținute cu stiren. Acest copolimer:



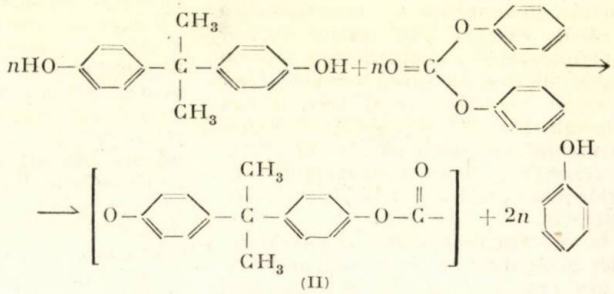
are o stabilitate termică foarte bună.

07—4—011

POLIESTERI AROMATICI LINIARI AI ACIDULUI CARBONIC Policarbonații pot fi obținuți fie prin fosgenarea compușilor dihidroxilici aromatici, de tipul bisfenolilor (I), fie prin reesterificare (II), conform reacțiilor:



(I)



(II)

Policarbonații au proprietăți foarte avantajoase, ca: punctul de înmuiere înalt (pînă la 300°C), solubilitate într-un număr mare de solvenți organici, rezistență mecanică mare, proprietăți electrice excelente la temperaturi înalte, rezistență mare la saponificare și un coeficient redus de absorbție a apei.

Acești compuși macromoleculari pot fi prelucrați fie în soluție, fie din topitură, după procedeele cunoscute, folosind instalațiile existente. Policarbonații din comerț au greutăți moleculare care variază între 80 000 și 200 000, însă se pot obține fără dificultate produse avînd greutăți moleculare mult mai mari. 07—4—012

POLIMERIZAREA STEREOSPECIFICĂ A ETERILOR VINILICI S-au executat încercări asupra polimerizării eterilor vinilici cu ajutorul catalizatorilor slab cation-activi. S-au obținut eteri polivinilici care au un grad de cristalizare mult mai accentuat decît produsele similare cunoscute pînă în prezent. Cercetările au arătat că nu este necesară prezența unei faze solide, spre deosebire de α-olefine, la polimerizarea stereospecifică a eterilor vinilici, dacă monomerul conține în afara legăturii duble vinilice încă o legătură dublă conjugată, sau dacă este prezentă o pereche de electroni liberi.

Eterii vinilici izotactici au fost obținuți prin folosirea alchilaluminiu-halogenurilor, în special $AlCl(C_2H_5)_2$ și a $AlCl_2(C_2H_5)$, care au dat polimeri cu o proporție de 95% compuși cristalini (insolubili în acetonă).

Diclor-diacetatul de titan și dicloruri-dialcoolatele de titan sînt, de asemenea, catalizatori cu activitate stereospecifică.

Pe baza cercetărilor s-a ajuns la concluzia că, catalizatorii simpli susmenționați pot fi sistematizați drept catalizatori Friedel-Crafts modificați. Acești compuși sînt halogenurile metalelor polivalente la valența cea mai înaltă a metalului respectiv, în care o parte a atomilor de halogen este înlocuită cu o grupă organică, de exemplu acetil, alcoxi sau acil. Aceste grupe micșorează aciditatea catalizatorului și cu aceasta concomitent și viteza de polimerizare. Numărul grupelor organice însă trebuie să fie limitat pentru a nu înlătura complet activitatea cationică.

Sînt descrise proprietățile fizice ale compușilor stereospecifici obținuți, precum și prepararea catalizatorilor folosiți și modul de lucru la polimerizare. 07—4—013

ACCELERATORI ÎMBUNĂTĂȚIȚI PENTRU CAUCIUC BUTIL S-a observat că vaporii de apă au o influență nefavorabilă asupra vulcanizării suprafeței obiectelor confecționate din cauciuc butil, din cauza hidrolizei acceleratorului. Pentru a putea preîntîmpina această hidroliză, au fost sintetizați acceleratori care conțin substituenți alchilici sau acilici cu greutăți moleculare mai mari, atașați la radicali de ditiocarbonați. Prin introducerea substituenților de mai sus s-au

obținut acceleratori care au dat suprafețe vulcanizate mult îmbunătățite și o rezistență mai mare la îmbătrînire.

07—4—014

VULCANIZAREA ELASTOMERILOR POLIURETANICI CU PEROXIZI Elastomerii poliuretanici cu un exces de izocianați care servesc la vulcanizare sînt greu de manipulat din cauza creșterii viscozității, chiar la temperatura ambiantă. Pentru înlăturarea acestei dificultăți, s-a încercat cu rezultate excelente folosirea peroxizilor organici.

Poliuretanul obținut din adipat de etilen-propilen și din metilen-difenilen izocianat a fost vulcanizat cu diferite cantități de peroxid de dicumil. În acest caz, prezența negrului de fum, care inhibează de multe ori efectul peroxizilor, nu a cauzat nici o dificultate în procesul de producție.

Proprietățile fizice ale vulcanizatelor obținute prin această cale au fost mai favorabile în comparație cu poliuretanele tratate cu poliizocianați.

07—4—015

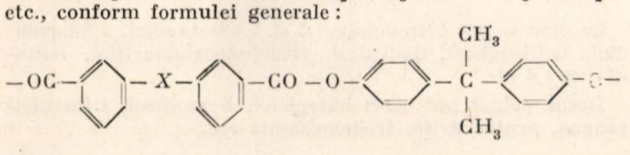
OBȚINEREA POLIESTERILOR TERMOPLASTICI DIN BISFENOLI A fost studiată sinteza și proprietățile poliesterilor obținuți din dihidroxizi-difenilalcani și din acizi bibazici aromatici și alifatici nesaturați. Poliesterii rezultați pot fi întrebuințați la obținerea fibrelor și a peliculelor.

O policondensare directă a bisfenolilor și a acizilor aromatici bibazici la temperatură înaltă nu este practicabilă din cauza formării produselor colorate avînd greutăți moleculare joase. Rezultate mai bune au fost obținute dacă bisfenolii au fost transformați întîi cu ajutorul anhidridei acetice în diacetați și apoi policondensați cu acizi bibazici, ca de exemplu cu acid adipic, în vid, în prezența catalizatorilor de esterificare, în special a ortotitanatului de butil sau a bioxidului de titan. Poliesterul astfel obținut este numai slab colorat și are o greutate moleculară relativ ridicată. O dificultate o constituie faptul că la policondensare în topitură, masa de reacție devine într-un moment dat extrem de vîscoasă, fapt care prin eliminarea ultimelor urme de acid acetic este împiedicată și astfel reacția de policondensare nu mai progresează. Ca acizi aromatici au fost încercați acidul difenileter -4,4'-dicarboxilic și acidul 4,4'-izopropiliden-dibenzoic. Poliesterii au fost, de asemenea, preparați din diclorurile acizilor și glicoli. Această reacție are avantajul că nu este reversibilă. Clorura și glicolul se amestecă în proporții stoechiometrice și se încălzesc treptat la temperatură înaltă. Pentru neutralizarea acidului clorhidric format în reacție se poate lucra în prezența unei baze. Poliesterii aromatici obținuți pe această cale au fost, de asemenea, slab colorați. Produse ireproșabile au fost obținute, dacă s-a lucrat cu un sistem cu două faze și anume, diclorura acidului organic a fost dizolvată într-un solvent organic, iar bisfenolul în apă, sub formă de fenolat. Este important ca solventul organic folosit să se dizolve în poliesterul rezultat din reacție sau cel puțin să-l umfle.

Această metodă prezintă avantajul că poate fi executată la rece, prin simpla amestecare a ingredienților dizolvați. Drept solvent organic se întrebuințează o hidrocarbură clorurată. Cantități mici de compuși cvaternari de amoniu sau de sulfoniu catalizează reacția, ceea ce reiese și din faptul că în absența lor nu se pot obține polimeri înalți. Prin folosirea acestor catalizatori s-au obținut poliesteri cu greutăți moleculare pînă la 275 000.

Folosind metoda de mai sus au fost obținuți poliesteri din diclorura acizilor izotalic, tereftalic și fumaric și din diferiți bisfenoli au fost obținuți poliesteri avînd proprietăți avantajoase.

S-a preparat, de asemenea, un număr mare de poliesteri din bisfenoli și acizi bibazici, care conțin în molecula lor două nuclee benzenice legate între ele prin diferiți atomi sau grupe, ca de exemplu — O ; — CO, $-CH_2-$, $H_3C-C-CH_3$, $-SO_2-$ etc., conform formulei generale :



Poliesterii obținuți din acid fumaric și acid succinic sînt solubili în solvenți volatili și au puncte de înmuiere joase, sub 100°C.

Proprietățile mecanice ale poliesterilor obținuți pot fi îmbunătățite prin etirare. Peliculele obținute din acești poliesteri au o stabilitate dimensională excepțională față de umiditatea aerului sau de schimbarea de temperatură.

Poliesterii obținuți sînt solubili în hidrocarburi clorurate, în dioxan, tetrahidrofuran și mai ales în benzen sau toluen. La fierberea îndelungată cu alcool etilic, are loc o degradare a greutății moleculare, prin alcooliză. Soluțiile concentrate de amoniac au un efect de degradare energică, pe cînd rezistența lor la acizi este bună.

07—1—016

COMPUȘI POLIURETANICI ȘI FOLOSIREA LOR Polialcoolii reacționează cu diizocianații prin formare de poliuretani. Cauciucurile poliuretanice se formează din poliesteri și diizocianați, în anumite condiții. Dacă la amestecul de reacție din poliester și diizocianat se adaugă o cantitate corespunzătoare de apă, se formează bioxid de carbon, prin care se obține un cauciuc poliuretanic celular, o spumă poliuretanică. Prin conducerea adecvată a reacției, se obțin produse celulare cu diferite proprietăți. Rezistența mecanică a cauciucului poliuretanic este menținută și în produsele celulare. Acestea sînt neînflamabile, rezistente la alcalii, la radiații solare și la oxigenul din aer. Prin modificarea adaosului de apă la policondensare, se pot obține produse celulare, avînd densități de 0,016—0,032. La un adaos mai mic de apă, se obțin spume mai rezistente și mai dense. Gradul de elasticitate a spumei poate fi reglat. În funcție de elasticitate, produsele celulare pot fi întrebuințate la tapițerii, în special în industria de automobile și la amortizarea șocurilor.

Produsele celulare obținute din cauciucuri poliuretanice sînt foarte adecvate ca material izolant. Avînd în vedere că produsele celulare pot fi tăiate în folii subțiri și cusute, acestea servesc la confecționarea îmbrăcăminții, sînt rezistente la agenți de spălare și la solvenți.

Dacă în acest scop este nevoie de o spumă mai rigidă, produsele respective sînt sintetizate din poliesteri pe bază de glicerină (în loc de glicol) și acid adipic sau acid ftalic. Uleiul de ricin este în special foarte potrivit pentru obținerea spumei semirigide.

Aceste produse pot înlocui cu succes pluta, fiind de aceeași calitate, dar aproximativ de patru ori mai ușoare. Aceste spume pot fi utilizate, de asemenea, ca izolanți la instalațiile frigorifere, ca un strat între două straturi metalice.

Produsele celulare poliuretanice pe bază de un diizocianat special (Naceonat 80) și de un poliester sintetizat din glicerină, acid ftalic și acid adipic sînt rigide și au o rezistență mecanică considerabilă, de 10 kg/cm². Acestea sînt întrebuințate în industria de construcție a avioanelor și a vagoanelor de cale ferată, ca material de construcție și ca izolant. Ele pot fi produse chiar „in situ", la locul de aplicație, ceea ce are ca urmare o economie însemnată de manoperă.

Cauciucurile celulare poliuretanice au găsit o largă utilizare și în construcția locuințelor, atît pentru izolare acustică, cît și pentru izolare termică.

Compușii poliuretanici obținuți pe bază de ulei de ricin și izocianați au o putere adezivă remarcabilă și pot fi folosiți la confecționarea prefabricatelor în industria rutieră.

În industria textilă, compușii poliuretanici se întrebuințează sub formă de emulsie apoasă, pentru apretarea permanentă. Prin aceasta, textilele tratate au o rezistență mult mărită la uzură și o stabilitate dimensională remarcabilă. Rezistența la spălat a coloranților direcți, folosiți la vopsirea textilelor tratate ulterior cu apretul poliuretanic, este foarte bună. Apretul permanent rezistă bine atît la spălat, cît și la curățat cu solvenți. Se pare că are loc o legătură chimică între fibră și compusul macromolecular poliuretanic, care se formează la polimerizare pe fibră, prin vulcanizare la cald.

Proprietățile liante ale poliuretanului obținut din ulei de ricin sînt folosite la fabricarea pîslelor și a țesăturilor așa-zise „nețesute". Același polimer este întrebuințat, de asemenea, la matizarea permanentă a fibrelor poliamidice. În acest scop se utilizează și diizocianații alcoolilor sub formă de compuși

bisulfitici, solubili în apă. Vopsirea poate să aibă loc concomitent cu matizarea, în aceeaşi flotă. Pelicula de poliuretan care se formează este permanentă din cauza formării legăturii chimice cu fibra.

07—4—017

POLIMERI POLISULFURICI LICHIZI Obţinerea polimerilor polisulfurici solizi din dihalogenuri organice şi din polisulfură de sodiu este bine cunoscută. Dacă se lucrează cu un exces de polisulfură de sodiu, se obţin produse avînd o greutate moleculară mare, pe cînd la un exces de compus organic halogenat, se formează compuşi lichizi, cu greutăţi moleculare mici. Aceşti compuşi lichizi însă, care conţin ca grupe terminale clor, se transformă foarte greu în cauciucuri tiocolice.

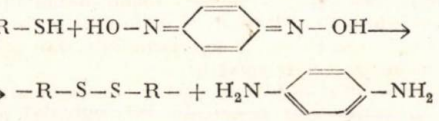
Cercetările recente au arătat că polimerii lichizi care conţin ca grupe terminale grupe tiolice (—SH), pot fi uşor transformaţi — prin oxidare — în elastomeri macromoeculari, prin diverse metode. Astfel de polimeri lichizi se obţin prin reacţia diclordietilformalului cu polisulfura de sodiu. Viscozitatea acestor polimeri depinde într-o mare măsură de temperatură. Astfel, de exemplu, polimerul LP-2 are la 25°C o viscozitate de 35 000—45 000 cP, pe cînd la 80°C numai circa 5 000 cP. Polimerii lichizi sînt miscibili cu diverşi dizolvanţi.

Obţinerea elastomerilor solizi din produsele lichide are loc prin transformarea grupelor terminale tiolice în punţi disulfurice, prin care catenele scurte ale polimerului lichid sînt sudate între ele, formîndu-se catene lungi cu proprietăţi elastice. Pentru efectuarea acestei reacţii se întrebuinţează mai ales agenţi de oxidare, conform schemelor de mai jos:

$$2R-SH + PbO_2 \longrightarrow -R-S-S-R- + H_2O + PbO$$

$$2R-SH + \text{un peroxid organic} \longrightarrow -R-S-S-R- + H_2O$$

sau



La obţinerea peliculelor subţiri, se pot utiliza şi sicative de cobalt, mangan sau de plumb. Este important faptul că reacţia de oxidare are loc la temperatura camerei.

Polimerii lichizi reacţionează, de asemenea, cu răşini epoxilice, fenolice şi poliesterice. Este importantă reacţia cu răşini epoxilice, unde polimerii lichizi servesc drept elastificator. Policondensarea are loc în prezenţa aminelor alifatice sau aromatice, după o reacţie încă neelucidată.

Polimerii lichizi fără umplutură se întrebuinţează în primul rînd la impregnarea pielii şi la policondensarea răşinilor epoxilice.

Pielea impregnată cu polimeri lichizi, oxidaţi apoi cu sicative cu metale grele sau cu hidroperoxid de cumen, au concomitent proprietăţile pielii şi ale cauciucului tiocol. Pielea complet impregnată este perfect impermeabilă faţă de uleiuri, dizolvanţi, apă şi gaze.

Combinaţiile obţinute din răşini epoxilice şi tiocol servesc la obţinerea maselor de turnare, a laminatelor, precum şi ca lianţi şi la vopsele şi lacuri.

În majoritatea cazurilor, polimerii lichizi se amestecă cu umplutură, răşini, plastifianţi, acceleratori sau retardanţi etc.

Aceste amestecuri au, din cauza proprietăţilor lor unice, întrebuinţări multiple şi foarte importante în construcţia avioanelor, clădirilor şi a vapoarelor, ca material de etanşare elastic şi aderent, impermeabil faţă de apă, uleiuri şi combustibili lichizi.

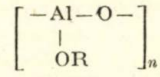
Tiocolii lichizi sînt folosiţi, în amestec cu anumiţi oxidanţi, drept combustibil solid pentru rachete.

07—4—018

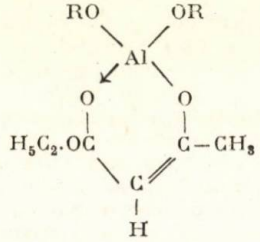
RĂŞINILE „ALUCON" Răşinile alucon reprezintă un nou tip de răşini sintetice, care conţin aluminiu în molecula lor, care se combină prin punţi de oxigen cu componenţii organici ai răşinii. Deci, spre deosebire de siliconi, aluconii nu conţin legături directe între carbon şi metal. Grupa caracteristică a răşinii alucon este $-O-Al-$.

|

Este cunoscut faptul că din alcoolaţii de aluminiu se pot obţine, prin încălzire sau hidroliză, alcoolaţi polimeri avînd formula generală:

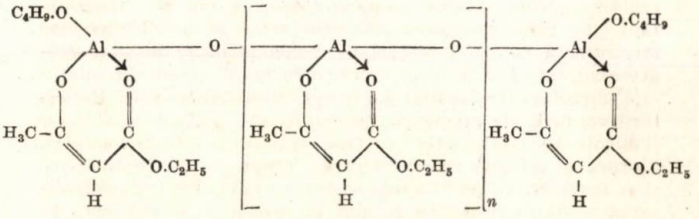


Aceşti compuşi sînt încă nestabili şi se hidrolizează uşor, chiar în prezenţa umidităţii aerului, transformîndu-se în oxihidraţi de aluminiu. Alcoolaţii superiori şi fenolaţii de aluminiu sînt mai stabili. O stabilitate mare faţă de hidroliză arată alcoolaţii de aluminiu care sînt stabilizaţi cu ajutorul unor compuşi organici, cu care ei formează combinaţii complexe de tip chelat. Compuşii organici foarte adecvaţi pentru acest scop sînt cei care pot reacţiona sub formă enolică, de exemplu esterul aceto-acetic. Acesta formează cu alcoolaţii de aluminiu compuşi foarte stabili, avînd următoarea formulă generală:



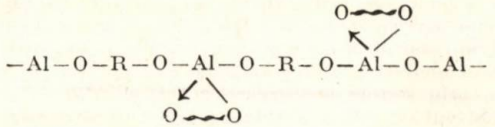
Ca alţi agenţi de chelatizare se pot folosi oxiacetone, oxialdehide, dicetone, precum şi esterul dietilmalonic, vinilcetone etc.

Prin hidroliza şi policondensarea compuşilor dialcoxi-chelaţi ai aluminiului, se formează aşa-numiţii enol-aluconi, avînd următoarea formulă structurală:

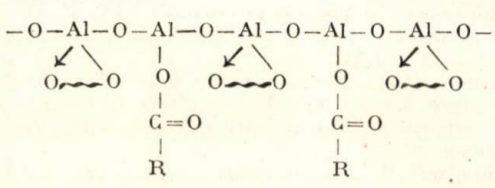


Alte tipuri de aluconi se obţin prin reacţia alcoolaţilor de aluminiu stabilizaţi cu dioli, polioli, acizi sau esteri.

Aluconii diolici au următoarea formulă:



iar aluconii cu acizi:



în care simbolul înseamnă un rest de chelat.

Ca dioli se pot întrebuinţa 1,3 şi 1,4-butandiol, 1,5-hexandiol, dietilenglicol, tiodiglicol, triciclodecandimetilol, butin-2-diol-1,4 etc.

Drept polioli pot servi butantriol, hexantriol, trimetilolpropan, pentaeritrita, trietanolamina etc.

La aluconii cu acizi, se pot folosi cei mai diferiţi acizi şi oxiacizi saturaţi sau nesaturaţi.

Ester-aluconii se obţin prin reacţia alcoolaţilor stabilizaţi cu poliesteri modificaţi sau nemodificaţi.

Aluconii diolici şi poliolici sînt răşini sintetice de consistenţă tare, cu puncte de topire între 50 şi 170°C.

Aluconii cu acizi sînt răşini semifluide, viscoase. Aluconii pot avea numeroase utilizări practice, dintre care se menţionează : vopsele rezistente la temperaturi înalte, hidrofobizarea fibrelor textile, uleiuri sicative modificate, răşini alchidice şi epoxidice modificate etc.

Se descriu detaliat condiţiile care influenţează proprietăţile acestor răşini, la folosirea practică şi se discută brevetele referitoare la acest subiect.

07—4—019

OBŢINEREA FIBRELOR DE TRIACETAT DE AMILOZĂ Este cunoscut că amidonul constă din două fracţiuni de hidraţi de carbon, şi anume: amiloză şi amilopectin. Amilopectinul este un compus macromolecular cu catenă ramificată, pe cînd amiloza este similară celulozei, fiind un polimer liniar, care constă din unităţi de *D*-gluco-piranoză, legate între ele în poziţie 1—4. Conformaţia sterică a amilozei şi a celulozei diferă însă, fiindcă legătura glicozidică este în poziţie α la amiloză şi β la celuloză.

În mod normal, amidonul de porumb conţine 25% amiloză, însă prin selecţiune artificială s-a reuşit obţinerea unor soiuri al căror conţinut în amiloză se ridică pînă la 75—80% şi astfel, astăzi, amiloza poate fi obţinută la un preţ care nu depăşeşte cu mult preţul amidonului de porumb.

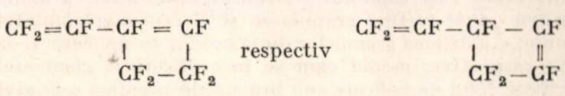
Amiloza se obţine din amidonul degresat prin extracţie cu metanol, într-un extractor continuu, fracţionare cu *n*-butanol şi recristalizare dublă din apă saturată cu *n*-butanol. Complexul de butanol-amiloză se spală cu alcool etilic şi se usucă asupra clorurii de calciu. Rezultă un produs fin pulverizat, care are o viscozitate intrinsecă de 1,1 la 25°C, în soluţie de hidroxid de potasiu *n*. Amiloza se acetilează cu anhidridă acetică în prezenţa piridinei, la 100°C. Triacetatul de amiloză rezultat, dizolvat în cloroform (25 g în 50 ml cloroform), poate fi filat la o presiune de 7—10 kg/cm², rezultînd fibre lucioase de circa 7 den, avînd un aspect similar acetilcelulozei preparate în condiţii similare.

Fibrele de triacetat de amiloză neetirate au o rezistenţă mai mică la tracţiune, însă o alungire mai mare la rupere decît acetil celuloza. În general, fibrele de triacetat de amiloză sînt mai flexibile şi mai extensibile.

Triacetatul de amilopectin poate fi, de asemenea, transformat în fibre, însă acestea sînt mai slabe şi mai casante, din cauza structurii ramificate a amilopectinei.

07—4—020

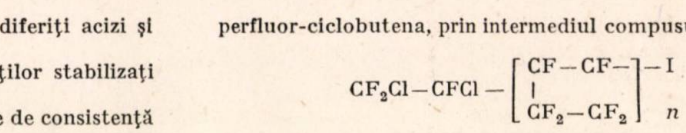
MONOMERI PE BAZĂ DE FLUOROCARBURI DIENICE Au fost sintetizaţi doi monomeri noi dienici, pe bază de fluorocarburi dienice, şi anume : 1, 1, 2, 3,-tetrafluor-butadiena $CF_2 = CF - CF = CH_2$ şi perfluor-vinil-ciclobutadienă (doi izomeri) :



respectiv

Tetrafluor-butadiena a fost sintetizată prin reducerea etil-3,4-diclor-perfluor-butiratului cu hidrura de litiu-aluminiu în 3,4-diclor-1,1-dihidro perfluor-butanol, transformarea acestuia în 3, 4-diclor-1, 1-dihidro-1-iod-perfluorbutan şi apoi dehalogenarea parţială cu ajutorul zincului în acid acetic glacial.

Perfluor-vinil-ciclobutadiena a fost obţinută prin condensarea termică a 1,2-diclor-1, 2,2-trifluor-1-iodetanului cu perfluor-ciclobutena, prin intermediul compusului de mai jos :



care, prin dehalogenare parţială cu zinc şi acid acetic glacial formează perfluor-vinil-ciclobutadienă şi 1,1,2,3-tetra-fluor--1,3-butadienă.

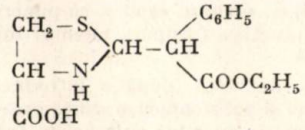
Tetrafluor-butadiena formează uşor, prin polimerizare, un elastomer, care are un punct de înmuiere (fără descompunere), la 260°C. Actualmente, se cercetează posibilităţile de utilizare ale perfluor-vinil-ciclobutenelor.

07—4—021

Biochimie şi medicamente

LEOCOGEN Sub această denumire a apărut un nou preparat original sovietic, utilizat în tratamentul maladiei radiaţiilor, stimulînd leucopoeza.

Din punct de vedere chimic, leocogenul este acid 2-α-fenil-α-carbetoximetil-tiazolidin-4-carbonic :

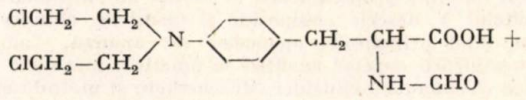


este o pulbere albă, cristalină, solubilă în soluţii alcaline, insolubilă în apă, alcool, la rece. Punctul de topire : 168 - 169°C. Nu este stabil în soluţii.

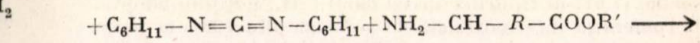
Se administrează sub formă de tablete (20 mg) de 3—4 ori pe zi. Poate fi administrat şi la copii.

07—5—019

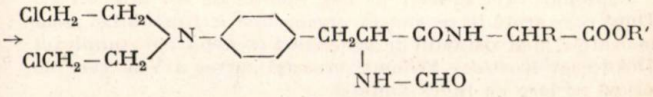
PEPTIDE CANCEROLITICE Prin condensarea derivaţilor N-formilici ai *p*-di-(β-cloretil)-amino-DL-fenilalaninei, în prezenţa cantităţilor echimoleculare de 1,3-dicilohexil-carbo-diimidă, cu diferiţi esteri ai aminoacizilor, se formează peptide cancerolitice, ca de exemplu :



Derivatul fenilalaninei



1,3 – diciclohexil – carbodiimidă



în care *R* înseamnă, de exemplu : $-CH_2-S-CH_2-CH_2Cl$; $-CH_2CH_2-SCH_3$; $-CH_2-CH_2-S-CH_2-C_6H_5$, sau H.

Compuşii obţinuţi prezintă un efect cancerolitic similar cu cel al sarcolizinei şi atacă selectiv ţesutul canceros.

07—5—020

Pentru a se asigura prioritatea lucrărilor originale, Revista de Chimie va publica cu precădere rezultatul cercetărilor autorilor sub formă de articole rezumative, de cel mult două pagini manuscris

Au apărut de curînd în vitrinele librăriilor cele două volume, de peste o mie de pagini fiecare, ale lucrării Agrotehnica, datorită acad. prof. G. Ionescu-Sisești de la Institutul Agronomic N. Bălcescu din București și prof. Irimie Staicu de la Institutul Agronomic din Timișoara, întocmită pentru a pune la dispoziția studenților și cadrelor de specialiști din producție un tratat care, depășind nivelul programelor analitice, să lărgească orizontul de cunoștințe, după cum arată autorii în prefață cu țelul „ca să-l înarmeze pe cititor cu cunoștințele necesare, pentru a putea rezolva singur problemele de producție ce se ivesc".

În volumul I sînt prezentate cunoștințele despre sol și climă și include în partea V îngrășămintele minerale despre care ne vom ocupa mai pe larg după ce prezintă în capitolul precedent organizarea teritoriului și asolamentele, ca urmare a trecerii în revistă a factorilor de vegetație.

Volumul II continuă lucrarea solului începută în partea VI vol. I, cu semănatul, plantatul și îngrijirea semănăturilor (și vom insista asupra mijloacelor chimice de combatere a buruienilor), seceta și combaterea ei, eroziunea și stăvilirea ei, ca să ajungă la sfîrșit la o sinteză prin prezentarea principalelor zone pedoclimatice din R.P.R. și agrotehnica lor specifică (partea XI) și, ultimul capitol, cu punerea în valoare a terenurilor neproductive (nisipuri, terenuri inundabile, sărături) din R.P.R.

Primul volum dezvoltă, după o introducere mai largă asupra agronomiei și agrotehnicii, o scurtă prezentare a evoluției științelor agricole în lume și la noi în țară și amintește opera unor înaintași ca Ion Ionescu de la Brad, P. S. Aurelian, C. Sandu-Aldea, G. Murgoci, T. Saidel și alții, și a institutelor de cercetări și învățămînt în acest domeniu.

Din partea a II-a care se ocupă cu factorii vieții plantelor, pentru noi este interesant capitolul VI, care se preocupă de substanțele minerale ca factori de vegetație; afară de rolul macroelementelor, este discutat pe larg și rolul unor microelemente, ca: Mn, Cu, Zn, Ti, Mo, B, Co, Ni și Cr. Ne-a bucurat să vedem aici semnalate multe lucrări de cercetare românești făcute în acest domeniu.

Din partea a III-a care se ocupă cu clima și solul ca sinteze ale mediului de viață al plantelor, capitolul II constituie un adevărat studiu monografic asupra climei în R.P.R., care poate fi folositor proiectantului în studiul amplasamentelor.

Capitolul V descrie compoziția și însușirile chimice ale solului, dînd principiile metodelor de analiză, indicații asupra utilizării datelor analitice în practică, metodele fitochimice (Neubauer-Schneider, Mitscherlich) și metoda experiențelor în cîmp, complexul adsorbitiv argilohumic al solului, schimbul de bază după K. K. Gedroitz, reacția solului și *p*H-ul tipurilor de sol din R.P.R., noțiune adoptată la conferința internațională de pedologie din 1914 la propunerea delegatului nostru, prof. T. Saidel, care a propus metoda de determinare.

Capitolul VIII descrie pe larg tipurile de sol din R.P.R. După ce se arată în ce constă organizarea teritoriului și asolamentele, apoi sistemul de agricultură cu erburi și complexul Dokuceaev-Kosticev-Viliams, urmează partea a V-a care se ocupă pe larg cu îngrășămintele.

Îngrășămintele azotoase (autorii spun azotate) sînt împărțite în:

1. Îngrășăminte cu azot nitric [$NaNO_3$, $Ca(NO_3)_2$, KNO_3].
2. Îngrășăminte cu azot amoniacal [$(NH_4)_2SO_4$, NH_4Cl, NH_3 lichefiat].
3. Îngrășăminte cu azot nitric și amoniacal [NH_4NO_3, $(NH_4)_2SO_4$, $2NH_4NO_3$] sau salpetru de Montana [$NH_4NO_3 \cdot CaCO_3$], nitracalcarul sau nitramoncalcarul cum denumesc autorii produsul, deși denumirea de nitrocalcar a fost standardizată (STAS 4904—55) pentru amestecul de carbonat de calciu și azotat de amoniu cu 20,5% ± 3 azot.

Credem, de altfel, că pentru toate produsele considerate autorii ar fi trebuit să menționeze standardul respectiv [STAS 4721 pentru $(NH_4)_2SO_4$, STAS 4890—58 pentru NH_4NO_3 etc.], pentru ca cititorul să poată consulta indicația oficială.

4. Îngrășăminte cu azot amidic (ureea, cianamida de calciu). La cianamida de calciu, facem mențiunea că nu este un procedeu de sinteză, ci cel mult unul de fixare a azotului atmosferic pentru a obține un produs de sinteză cu azot (pag. 665) și carbidul se obține din cărbune și var nu carbonat de calciu, care ar consuma energie electrică, neeconomic pentru a îndepărta CO_2.

Poate că aici ar fi fost cazul să se menționeze că în țara noastră a existat o mare instalație de fabricat cianamidă, la Tîrnăveni, care a fost demontată acum două decenii ca neavînd desfacere internă — ceea ce arată politica dusă în trecut în legătură cu agricultura. La îngrășămintele fosfatice, autorii utilizează termenul de fosfate în loc de fosfați, deși uneori întrebuințează ambii termeni în același loc „fosfate brute" în titlu, apoi fosfați în munții Kara-Tau (pag. 670) și din nou fosfate brute (tab. 75 și 76 etc.).

Pentru precipitatul de oase, menționăm (STAS 3096—52) că provine din demineralizarea oaselor și a melcilor cu acid clorhidric și neutralizarea cu var (la fabricile de clei și gelatină) și nu din tratarea făinei de oase, care are alte întrebuințări (pag. 676).

În ceea ce privește termofosfatul alcalin (pag. 676) și termofosfații magnezieni (pag. 677), menționăm că fabricația lor s-a făcut numai experimental și aceste fabricații au avantajul mare de a cruța acidul sulfuric consumat la superfosfat. În cazul termofosfatului alcalin, se folosește apatită și sodă, obținîndu-se o concentrație de P_2O_5 cu cca. 50% mai mare ca la superfosfat. În cazul termofosfaților magnezieni se folosește apatită și serpentină (silicat de magneziu hidratat), obținîndu-se un conținut de P_2O_5 comparabil cu al superfosfatului.

În clasa îngrășămintelor fosfatice ușor solubile, se menționează numai superfosfatul. La noi sînt standardizate atît superfosfatul din apatită (STAS 4647—54), cît și superfosfatul din făină de oase degelatinate (STAS 1792).

Sînt intercalate aici și îngrășămintele complexe sau, cum le denumesc autorii, îngrășăminte combinate, începînd cu un îngrășămînt binar NP, fosfatul de amoniu, și terminînd cu un îngrășămînt ternar NPK-Nitrofoska. Nu înțelegem de ce autorii folosesc la plural: „fosfatele de amoniu" (pag. 679) și nu fosfații, cum este uzual. Se revine apoi la îngrășăminte binare P:K la paragraful privind săruri potasice preparate, vorbindu-se de „fosfatele" potasice (în loc de fosfați) la pag. 683. De obicei îngrășămintele complexe (binare și ternare) sînt tratate separat, după cele 3 tipuri de îngrășăminte de bază azotoase, fosfatice și potasice, pentru o mai bună sistematizare.

Interesant este capitolul privind îngrășămintele granulate (pag. 686—698) tratînd granularea și efectul îngrășămintelor granulate, mărimea granulelor după modul de aplicare și culturile respective, modul cum se face absorbția elementelor nutritive, felul de aplicare sub brazdă, în preajma semințelor și în timpul vegetației.

La capitolul despre amendamentele cu calciu, nu se amintește carbonatul de calciu precipitat obținut la fabricarea sodei caustice în reacția $Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaCO_3 + 2\,NaOH$, care are o mare finețe și s-a dovedit eficace. Folosirea acestui deșeu de la fabricile de sodă la amendament nu poate fi trecută cu vederea, atunci cînd se amintesc în acest scop reziduurile de la fabricarea acetilenei (pag. 700), care se găsesc în cantități mult mai mici.

Foarte interesant este pentru chimiști paragraful tratînd îngrășămintele cu microelemente, întrucît sugerează folosirea în acest scop a o serie de deșeuri ale industriei chimice.

Se recomandă, la îngrășăminte cu mangan, pulberea de feromangan (pag. 709). Probabil că este vorba de zguri, deci deșeuri de la fabricarea feromanganului și nu de aliajul Fe-Mn

însuşi. La îngrăşămintele cu bor se citează ca minereuri (pag. 711) turmalinele : aşaritul şi hidroboracitul. Or, turmalinele sînt borosilicaţi complecşi, minerale accesorii, de găsit în zăcăminte hidrotermale şi în roci metamorfice, în timp ce aşaritul şi hidroboracitul sînt boraţi de Mg şi Ca, care se găsesc în sedimentarul salifer, deci n-au nici o legătură şi eroarea, probabil numai grafică, trebue îndreptată.

Credem că aici ar fi trebuit intercalat, ca încheiere, un paragraf care să arate inexistenţa unei industrii de îngrăşăminte în ţara noastră mai înainte şi eforturile făcute pentru a se crea o asemenea industrie în anii puterii populare, precum şi succesele înregistrate prin creşterea producţiei de îngrăşăminte, calculate în echivalent substanţă activă de la 179 tone în 1948, la 10 745 tone în 1955 şi 28 926 tone în 1958, ca să se arate grija partidului şi guvernului pentru dezvoltarea producţiei de îngrăşăminte chimice.

În volumul II se tratează printre altele şi mijloacele de combatere a buruienilor, împărţindu-se ierbicidele în două clase : de contact şi telemorfe. În prima clasă sînt amintiţi cloraţii alcalini $KClO_3$ şi $NaClO_3$, dar nu este menţionată leşia cu $Ca(ClO_3)_2$ care s-a întrebuinţat mulţi ani sub denumirea comercială de Morbur şi care rezultă în instalaţiile de absorbţie a clorului rezidual, ca un deşeu în fabricile clorosodice.

S-a scris „cloropicrină sau triclormetanul" cu totul greşit (pag. 267). Triclormetanul este cloroformul $CHCl_3$, pe cînd cloropicrina este nitrotriclormetan CCl_3NO_2, care se şi prepară după metoda Soare prin nitrarea cloroformului.

Nu se menţionează toxicitatea mare a cloropicrinei, folosită cîndva ca gaz de luptă, şi marea inflamabilitate a sulfurii de carbon, recomandată ca ierbiciă, în timp ce se arată că „manipularea acidului sulfuric este periculoasă pentru oameni" etc. (pag. 267).

Punctul de vedere economic nu este cuprinzător : astfel se arată că tratamentele cu acid sulfuric, sulfat de fier şi sulfat de cupru sînt costisitoare şi nu se face o menţiune de acest fel la bromura de metil sau cloratul de potasiu, mult mai scumpe.

În privinţa sulfatului de fier (calaican) despre care se spune că este eficace în combaterea cruciferelor, trebuie să menţionăm că produsul s-ar putea produce în masă în viitor, ca produs secundar în alte fabricaţii (albul de titan, fabricarea MnO_2 etc.) şi am recomanda institutelor de specialitate să urmărească folosirea acizilor reziduali de la decaparea tablei care conţin un amestec de acid sulfuric şi sulfat de fier, ambii produşi menţionaţi la combaterea cruciferelor, mai ales în solurile de stepă cărora le corectează reacţia solului.

Interesante datele asupra DOC (dinitroortocrezol) şi asupra pentaclorfenolului, ierbicide de contact, care au însă şi alte întrebuinţări valoroase, care reclamă aceste produse şi în alte sectoare economice.

În ceea ce priveşte ierbicidele telemorfe, reîntîlnim aceeaşi ezitare în ceea ce priveşte terminologia.

În acelaşi rînd (pag. 269) găsim atît substanţele „stimulatoare", cît şi substanţe „stimulatorii' de creştere.

2,4-D este acidul 2,4-diclorfenoxiacetic şi nu numai 2.4 clorfenoxi, care nu ar explica iniţiala D a abreviaţiunii uzuale 2,4-D (pag. 269). Întreg acest capitol de plivit chimic va trebui reconsiderat într-o nouă ediţie.

Pentru o carte de agrotehnică, erorile semnalate n-au o pondere deosebită, dar este bine ca ele să nu apară.

Ne-a surprins lipsa unui capitol sau măcar a unui paragraf care să trateze despre antidăunători. Credem că întrucît se tratează despre plivitul chimic, stimulatori de creştere şi ierbicide, era normal să se menţioneze importanţa luptei contra paraziţilor cu un arsenal întreg de insecto-fungicide produşi de industria chimică.

Desigur că o carte de agrotehnică nu trebuie judecată după capitolele citate rezervate produselor chimice, care vin în ajutorul agriculturii. Cartea reprezintă o adevărată enciclopedie agricolă şi ar fi regretabil ca, la o nouă ediţie, să nu fie îndreptate şi puse la punct erorile semnalate.

Cele două volume totalizează în 2 120 pagini format mare, 492 figuri din care foarte multe reproduceri fotografice luate pe teren, precum şi numeroase planşe şi hărţi în culori şi 295 tabele cifrate, care fac textul mult mai uşor de înţeles.

Un număr de 700 referinţe bibliografice în primul volum şi aproape 500 în al doilea volum arată nu numai temeinicia documentării care a stat la baza lucrării, ci constituie un adevărat îndrumător de literatură de specialitate la zi, pentru cercetătorul sau tehnicianul care are intenţia să aprofundeze un anumit domeniu.

Cititorul înregistrează cu satisfacţie aici o contribuţie apreciabilă a cercetătorilor din R.P.R., adusă în agrotehnică în ultimul deceniu.

În fine, trebuie să semnalăm ca foarte binevenite cele două indexuri de la sfîrşitul volumelor, de numiri ştiinţifice şi de termeni tehnici, care face uşor accesibilă şi practică consultarea Agrotehnicii acad. prof. G. Ionescu-Sişeşti şi prof. Irimie Staicu, cărora le aducem elogiile noastre pentru munca depusă şi opera înfăptuită, ca şi Editurii Agrosilvice de Stat pentru condiţiile grafice în care această frumoasă lucrare a fost tipărită.

Manualul Inginerului Chimist, vol. VI., Editura Tehnică 1958, pag. 769—1260.

Cu volumul VI se termină partea a III-a şi ultima a Manualului Inginerului Chimist *„Combustia, combustibilii şi chimizarea lor"*.

După cum se ştie, la această lucrare se pot deosebi trei părţi distincte :

Partea I-a, care cuprinde vol. I şi II (coordonator acad. prof. C. D. Neniţescu, Laureat al Premiului de Stat) reprezintă o culegere de tabele de date fizico-chimice şi tehnice, necesare cercetătorilor din laboratoare, cum şi inginerilor şi tehnicienilor din industrie.

Partea a II-a, adică volumele III şi IV (coordonator prof. dr. ing. Emilian Bratu, Laureat al Premiului de Stat şi ing. Edith Beral) tratează cele mai importante probleme teoretice şi practice referitoare la procesele şi aparatele din tehnologia chimică.

Partea a III-a, extinsă în volumele V şi VI (coordonator ing. Edith Beral) este structurată pe ideea fundamentală de a se arăta importanţa pe care o prezintă combustibilii clasici, nu numai ca sursă de energie, ci — mai ales — ca materie primă pentru industria chimică. Ea cuprinde şapte secţiuni.

În continuarea recenziei apărute în nr. 3/1958 al Revistei de Chimie asupra volumului V al Manualului Inginerului Chimist, vom analiza acum, pe scurt, conţinutul celor două secţiuni din care este format volumul VI.

Secţiunea VI se ocupă cu „Chimizarea lemnului". Ea cuprinde, în 248 pagini, problemele importante referitoare la : noţiuni generale, distilarea uscată a lemnului, hidroliza lemnului, tananţi de sinteză, substanţe răşinoase, uleiuri eterice gume şi celuloza. Coordonatorul acestei secţiuni este prof. dr. ing. Cristofor Simionescu, membru corespondent al Academiei R.P.R., Laureat al Premiului de Stat.

Cum cea mai mare parte din cantitatea de lemn ce se industrializează pe cale chimică este folosită pentru extracţia celulozei, materia de bază folosită la obţinerea hîrtiei, a fibrelor artificiale celulozice, a eterilor şi esterilor celulozici etc., i s-a dat deosebită importanţă capitolului ce se ocupă cu problema celulozei. Deşi cadrul restrîns al unui manual ingineresc nu a permis o tratare mai amănunţită, autorii au reuşit că cuprindă într-un număr redus de pagini, pe lîngă noţiunile fundamentale teoretice şi tehnologice, o serie de diagrame şi scheme concludente, cum şi numeroase tabele de date şi caracteristici tehnice, care reprezintă un bogat material pentru cei ce doresc să se informeze asupra problemei celulozei. Un stil concis şi clar reprezintă o altă calitate a acestui capitol.

Tot astfel, trebuie remarcat şi capitolul referitor la distilarea uscată a lemnului care cuprinde, de asemenea, o serie de noţiuni, scheme şi tabele de date tehnice bine alese şi interesante. Pentru caracterizarea produselor obţinute prin distilarea uscată a lemnului şi controlul fabricaţiei, se fac trimiteri la STAS-urile în vigoare sau eventual la norme interne ale Ministerului Industriei Chimice.

Un valoros material informativ se găseşte şi în capitolele despre hidroliza lemnului, tananţi de extracţie şi substanţe răşinoase, uleiuri eterice şi gume. O bibliografie bogată, a sfîrşitul secţiunii, vine în ajutorul acelora care vor să se documenteze mai profund în problemele de chimizare a lemnului.

Secţiunea VII se referă la metanul ca materie primă în industria chimică şi cuprinde zece capitole mai importante: bazele economice, tehnice şi ştiinţifice ale chimizării metanului, fabricarea negrului de fum, acetilena din metan, oxidarea parţială a metanului direct la compuşi oxigenaţi, metanolul, alcooli superiori din gaze de sinteze, benzina sintetică, acidul formic şi acidul oxalic, acidul cianhidric din metan, derivaii cloruraţi ai metanului.

Coordonatorii secţiunii sînt ing. A. Stan şi ing. Mircea Constantinescu.

Se ştie că specificul unei industrii chimice bazată pe gaz metan are un caracter deosebit de acela al industriilor care folosesc ca materie primă cărbuni, ţiţei şi gaze de sondă, de aceea, folosirea metanului ca materie primă trebuie privită şi analizată sub aspectul calităţilor de ordin economic, specific condiţiilor existente.

La tratarea capitolelor referitoare la căile de chimizare a metanului, autorii s-au străduit să ţină seamă de acest lucru. Astfel, aproape în toate capitolele se găsesc, pe lîngă date asupra termodinamicii proceselor de chimizare a metanului (piroliză, oxidare parţială etc.), diagrame şi scheme tehnologice şi numeroşi indici tehnico-economici.

Trebuie menţionat în special capitolul despre negrul de fum care, într-un spaţiu modest, conţine un material informativ deosebit de bogat, cu multe indicaţii asupra industriei negrului de fum din ţara noastră.

Bibliografia de la sfîrşitul secţiunii vine în ajutorul celor care vor să se documenteze mai mult asupra unor probleme de chimizare a metanului.

Ca şi volumul V, volumul VI al Manualului Inginerului Chimist, prin materialul documentar pe care îl conţine, reprezintă un ghid pentru inginerii, chimiştii şi tehnicienii din industria chimică şi ajută la ridicarea nivelului tehnic al tinerelor cadre din această industrie.

ERDEY-GRUZ TIBOR şi SCHAY GÈZA. **Chimie fizică teoretică** (Traducere din limba maghiară după ediţia a doua). Editura Tehnică: vol. I, 728 pag., apărut în 1957 — lei 42; vol. II, 899 pag., apărut în 1958 — lei 50.

Astăzi, cînd industria chimică se dezvoltă în ritm rapid, cercetarea legilor generale privind proprietăţile şi transformările chimice care permit o conducere mai avantajoasă a proceselor tehnologice este de o însemnătate covîrşitoare. Astfel, studiul echilibrelor chimice şi al vitezelor de reacţie sau studiul catalizei au devenit probleme indispensabile pentru industria chimică modernă. De aceea, încă din facultate, viitorii chimişti şi ingineri chimişti trebuie să-şi însuşească cunoştinţe temeinice de chimie fizică. Un preţios ajutor în pregătirea cadrelor tinere este lucrarea academicienilor prof. Erdey-Gruz Tibor şi prof. Schay Gèza, Laureaţi ai Premiului Kosuth, „Chimia fizică teoretică", apărută la Budapesta în 1952 şi reeditată în 1954 într-o ediţie corectată, ediţie care a fost tradusă în limba romînă.

Cartea cuprinde zece părţi: părţile I—IV şi X au fost elaborate de Erdey—Gruz Tibor, iar părţile IV—IX de Schay Gèza.

După o scurtă privire istorică asupra dezvoltării chimiei fizice de la Lomonosov pînă în zilele noastre, se tratează în partea a doua principalele probleme legate de structura atomilor: materie, electricitate şi lumină, teoria învelişului electronic şi a spectrelor, nucleul atomic. Partea a treia cuprinde tratarea problemelor legate de structura sistemelor atomice (molecule şi materia în stare continuă): spectre moleculare, studiul structurii cu raze Röntgen şi raze de electroni, proprietăţi dielectrice şi magnetice ale substanţelor, legătura chimică. Principiile termodinamicii şi bazele mecanicii statice (noţiuni fundamentale, principiul întîi al termodinamicii, principiul al doilea al termodinamicii, potenţiale termodinamice şi condiţii generale de echilibru ale transformărilor fizico-chimice, bazele mecanicii statice) sînt tratate în partea a patra a lucrării. Partea a cincea se ocupă cu sisteme cu un component, stările de agregare şi echilibrele lor (gaze perfecte, gaze reale, solide cristaline, lichide şi solide semicristaline), diagrame de fază şi cîteva aplicaţii ale acestora.

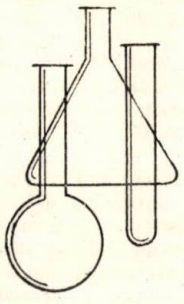
Cu partea a şasea începe volumul doi al lucrării. Ea cuprinde problemele legate de sisteme cu mai multe componente, echilibrele fizice în soluţii (proprietăţile termodinamice ale soluţiilor, legile soluţiilor diluate şi ale soluţiilor ideale, echilibrele de fază ale amestecurilor binare neideale, echilibrele de fază ale sistemelor cu mai multe componente, fenomene de transport în soluţii ideale). Echilibrul chimic (echilibre omogene şi echilibre eterogene) este studiat în partea a şaptea, iar adsorbţia (adsorbţia pe suprafaţa liberă a lichidelor, adsorbţia gazelor şi a vaporilor pe suprafaţa corpurilor solide, adsorbţia din soluţii) este tratată în partea a opta a manualului. Cinetica chimică, adică desfăşurarea reacţiilor chimice în timp şi mecanismul lor (principii generale, starea de tranziţie a reacţiilor elementare, mecanisme de reacţii simple şi în trepte, reacţii înlănţuite şi cataliza, reacţii superficiale), formează obiectul părţii a noua. Ultima parte a lucrării este rezervată problemelor de electrochimie: fenomene fundamentale, conductibilitatea electrică a electroliţilor, pile galvanice şi potenţiale între faze, echilibre în soluţii şi electroliţi, fenomene de electroliză şi polarizare, fenomene electrocapilare şi electrocinetice).

Scriind această carte, autorii s-au străduit ca prin prezentarea relaţiilor fizico-chimice să scoată în evidenţă modul de gîndire materialist dialectic. Prin aceasta, precum şi prin discutarea aprofundată a problemelor principale, au urmărit ca studenţii nu numai să-şi însuşească principiile fundamentale ale chimiei fizice, ci să aibă posibilitatea de a le aplica în practică.

În afară de indicaţiile date pentru înţelegerea sensului fizico-chimic al problemelor de chimie, ei au căutat să scoată în evidenţă principiile directoare care permit o orientare în problemele de detaliu de literatură de strictă specialitate. În general, au pornit de la fapte experimentale şi, în legătură cu acestea, au dezvoltat relaţiile teoretice.

Materialul expus în manual depăşeşte cel predat la cursurile de chimie fizică, astfel încît studenţii au posibilitatea să-şi completeze materia predată la curs, fără să mai consulte o bibliografie de specialitate, ceea ce pentru unii ar reprezenta poate o muncă prea grea. Totuşi, acei care doresc să-şi aprofundeze cunoştinţele în anumite probleme, găsesc la sfîrşitul fiecărei părţi o bibliografie cu cîteva lucrări de specialitate, ceea ce reprezintă un real ajutor pentru un studiu individual.

Deşi lucrarea se adresează studenţilor, ea este un ghid preţios şi pentru chimiştii şi inginerii chimişti din producţie care doresc să-şi împrospăteze cunoştinţele lor de chimie fizică pentru a putea conduce cît mai avantajos procesele tehnologice şi să rezolve cît mai favorabil o serie de probleme ridicate de industria chimică modernă.



INDICI TEHNICO-ECONOMICI

Pe baza instalaţiilor construite în ultimul deceniu în străinătate, în această rubrică se indică, pentru principalele produse chimice, consumurile specifice ale materiilor prime folosite, randamentele de fabricaţie, capacităţile de producţie minime economice, costul instalaţiilor, precum şi principalele utilizări ale produselor obţinute. Valorile numerice indicate nu se referă la o anumită instalaţie şi ca atare nu au un caracter limitativ, ele fiind doar valori medii de orientare.

84. HIDRAZINA N_2H_4

(urmare din nr. 6)

Hidrazina anhidră de 98—99% concentraţie se obţine prin distilare extractivă cu etilenglicol. Întreaga instalaţie este confecţionată din oţel inoxidabil şi funcţionează sub atmosferă de azot.

Randamentul în hidrazină faţă de cantitatea de clor activ folosită este de 70—75%.

Consumurile specifice pentru obţinerea unei tone de hidrazină anhidră sînt următoarele:

Amoniac	1 210 kg
Hipoclorit de sodiu	3 000 kg
Gelatină	mici cantităţi.

b) Prin reacţia dintre uree şi hipoclorit de sodiu cu formare de hidrat de hidrazină, care este concentrat prin distilare fracţionată şi apoi trecut în hidrazină anhidră, întocmai ca la procedeul anterior. O metodă nouă de separare a hidrazinei, ce începe să fie din ce în ce mai larg utilizată, constă în trecerea hidratului în sulfat de monohidrazină şi conversia acestuia în sulfat de hidrazină şi hidrogen, cu ajutorul amoniacului lichid. Sulfatul de hidrazină se separă prin filtrare iar amoniacul prin distilare.

Utilizări: Hidrazina este un reducător foarte puternic, care pînă acum douăzeci de ani a fost o simplă curiozitate de laborator. O dată cu dezvoltarea tehnicii rachetelor, hidrazina a început să fie folosită — în amestec cu alcoolul metilic sau cu apa oxigenată — drept combustibil şi fabricată industrial. O dată cu începerea fabricaţiei industriale, hidrazina a început să capete utilizări multiple în industria de medicamente de sinteză, ca întîrzietor al creşterii plantelor, în industria cauciucului an de an găsindu-se noi utilizări în diverse procese de sinteză organică.

85. HIDROGENUL H_2

a) Se obţine prin descompunerea apei cu ajutorul oxizilor de fier, care se obţin din minereuri de fier reduse în prealabil prin trecerea peste ele a unui gaz de apă cu un conţinut de circa 50% hidrogen şi 40% oxid de carbon. Generatoarele de hidrogen folosite în acest procedeu sînt cilindrice, verticale şi confecţionate din oţel, căptuşite în interior cu cărămizi refractare. La partea inferioară, pe un grătar se află un strat de circa 2 m de oxizi de fier, iar deasupra se află un spaţiu pentru combustie. Iniţial, prin generator se introduce gaz de apă pentru reducerea oxizilor superiori de fier la oxizi inferiori şi chiar la fier metalic. Acest gaz se introduce pe la partea superioară a generatorului, arde în spaţiul de combustie prin amestecarea cu un curent secundar de aer, care serveşte şi la încălzirea retortei, şi pătrunde prin masa de minereu granulat. Apoi se introduce un curent de aburi pentru generarea hidrogenului. După ce oxidarea fierului decurge complet, se introduce un curent de aer pentru arderea completă a compuşilor de sulf şi a carbonului acumulat şi apoi se trece din nou pe operaţia de reducere.

Un ciclu complet durează 10—15 min, în care timp reducerea şi generarea oxigenului consumă timpi egali, între care circa 20 secunde se injectează aer pentru combustia sulfului.

Pentru 1 000 m³ de hidrogen pe oră sînt necesare circa 36 tone de oxizi de fier, din care numai 2% sînt practic supuse oxidării şi reducerii, ceea ce reprezintă un foarte redus grad de utilizare a oxizilor de fier. Aceştia îşi păstrează însă activitatea pentru un număr mare de cicluri, o tonă de oxizi de fier putînd fi folosită pentru obţinerea pînă la 80 000 m³ N hidrogen.

Hidrogenul brut obţinut în aceste condiţii conţine 0,2—0,5% bioxid de carbon şi 0,1—0,5% hidrogen sulfurat. El este trimis din generator într-un turn de răcire unde este spălat cu apă şi apoi în altul unde este spălat cu o soluţie de 10% hidroxid de sodiu. În aceste condiţii se obţine un hidrogen cu o puritate de peste 99% şi cu un conţinut în oxid de carbon de circa 0,3%.

Pentru o purificare mai înaintată, hidrogenul este amestecat cu vapori de apă, încălzit la circa 375 °C şi trecut peste un catalizator de oxid de fier activat cu oxizi de crom. În aceste condiţii, oxidul de carbon este oxidat la bioxid de carbon care, după răcire, este reţinut prin spălarea gazelor cu o soluţie de hidroxid de sodiu. Ultimele urme de oxid de carbon pot fi eliminate prin trecerea gazului peste un catalizator de nichel, la temperaturi variind între 280 şi 310 °C, cînd oxidul de carbon este hidrogenat la metan. În aceste condiţii, se obţine un hidrogen de 99,7% puritate, avînd în rest ca impurităţi unică metanul.

Consumurile specifice pentru obţinerea a 1 000 m³ de hidrogen de minimum 99% puritate, în condiţii normale, sînt următoarele:

Cocs (pentru gazul de apă necesar reducerii oxizilor de fier)	1 100—1 300 kg
Abur	8—9 t
Apă de răcire	135 m³
Energie electrică	70 kWh.

b) Se obţine din gaz de apă, respectiv din vapori de apă şi cărbuni. Prin trecerea vaporilor de apă peste cocs sau cărbuni înroşiţi la temperatura de circa 1000°C, se obţine un amestec de gaze ce conţin aproximativ 40% oxid de carbon, 50% hidrogen, 5% bioxid de carbon şi circa 5% azot şi metan. Gazul de apă astfel obţinut este trecut printr-un saturator cu apă caldă şi încălzit la temperaturi variind între 75 şi 85 °C. Gazul de apă astfel saturat este amestecat cu vapori de apă în proporţie de volume 1 : 3 şi trecut într-un convertizor catalitic în care oxidul de carbon reacţionează cu apa, cu formare de bioxid de carbon şi hidrogen. Acest convertizor este alcătuit din două părţi între care se află intercalat unul sau mai multe schimbătoare de căldură, care răcesc gazele între timp. Acest lucru este necesar datorită caracterului exoterm al reacţiei, scăderii randamentului de conversie şi temperaturii. Drept catalizator este folosit oxidul de fier şi, drept promotor, oxidul de crom. Cantitatea de catalizator necesară este de 7—10 t pentru 1 000 m³ de gaz de apă pe oră. Viaţa catalizatorului este în general lungă, deoarece compuşii cu sulf pe care îi conţine gazul de apă sînt transformaţi în hidrogen sulfurat, care se elimină împreună cu bioxidul de carbon. Temperatura de lucru a convertizorului în prima parte este cuprinsă între 427 şi 483 °C, iar în partea a doua între 372 şi 400 °C.

Gazele rezultate din convertizor, conţinînd aproximativ 64% hidrogen, 31% bioxid de carbon, 4%

azot şi metan şi 1% oxid de carbon, sînt răcite în turnuri de răcire cu apă şi trecute apoi în unităţile de purificare care variază ca procedeu folosit şi ca grad de puritate realizat, în funcţie de utilizările finale ale hidrogenului. Dacă acesta este utilizat la presiuni înalte, gazele rezultate sînt comprimate la presiuni variind între 14 şi 28 at şi trecute prin scrubere cu apă, în care se dizolvă cea mai mare parte a bioxidului de carbon conţinut. Cu acest prilej se pierde aproximativ 3—5% din cantitatea de hidrogen, datorită solubilităţii acestuia în apă la presiunile indicate mai sus.

Gazele rezultate conţinînd 0,5—1,5% bioxid de carbon şi 1,5—2% oxid de carbon se purifică de aceste impurităţi prin comprimare la 140—200 at şi spălare cu o soluţie cuproamoniacală.

Un alt procedeu de purificare a gazelor constă în spălarea acestora la presiunea normală cu o soluţie de amine, permiţînd obţinerea unui hidrogen cu o puritate de minimum 97,2% şi cu un conţinut maxim de 1,2 % oxid de carbon, 1,2% azot, 0,3% metan şi 0,1% bioxid de carbon. Un hidrogen mai pur poate fi obţinut dacă se porneşte de la un gaz de apă cu un conţinut mai redus de azot şi se purifică catalitic (vezi procedeul *a*) de oxidul de carbon conţinut.

Compoziţia gazului de apă iniţial se variază în funcţie de utilizările finale ale hidrogenului. Astfel, pentru sinteza amoniacului, se introduce o dată cu vaporii de apă peste cărbunii înroşiţi şi aer, pentru a obţine după conversie un amestec de azot : hidrogen, în proporţie de 1 : 3. Dacă hidrogenul este folosit pentru sinteza metanolului, acesta necesită o proporţie redusă de azot şi o proporţie de oxid de carbon de 1 mol la doi moli de hidrogen, care se realizează tot prin reglarea proporţiilor iniţiale dintre reactanţi, la formarea gazului de apă. Gradul de conversie a oxidului de carbon în bioxid de carbon, în convertizoare, este de 94—96%.

Consumurile specifice pentru obţinerea a 1 000 m³ hidrogen cu o puritate de 97%, în condiţii normale, sînt următoarele :

Cocs	670 kg
Aburi	7,1 t
Apă de răcire	268 m³
Energie electrică	106 kWh.

c) Din hidrocarburi, cu ajutorul vaporilor de apă, în prezenţă de catalizatori, cu formare de hidrogen şi oxid de carbon. Ca materie primă se folosesc gazele naturale sau gazele de rafinărie. În cazul cînd acestea nu conţin compuşi organici ai sulfului, ele sînt trecute în amestec cu vaporii de apă, printr-un convertizor tubular confecţionat din ţevi de oţel inoxidabil, umplute cu un catalizator de nichel şi introduse într-un cuptor căptuşit cu materiale refractare, ce se menţine la temperaturi variind între 760 şi 980 °C. Gazele trec cu o viteză de circa 600 volume de gaz pe volum de catalizator, pe oră. În cazul în care gazele conţin compuşi organici ai sulfului, ele sînt în prealabil purificate. Purificarea constă în trecerea lor, la circa 370 °C, peste un catalizator de bauxită sau alt oxid metalic, care transformă compuşii organici ai sulfului în hidrogen sulfurat, care este eliminat după răcirea gazelor prin trecerea lor printr-un scruber în contracurent cu o soluţie de hidroxid de sodiu.

După ieşirea din convertizor, gazele sînt răcite de la circa 900 °C la 380 °C, cu ajutorul aburilor şi apoi trecute printr-un nou reactor conţinînd drept catalizator oxidul de fier şi drept promotor oxidul de crom. La o temperatură de circa 430 °C şi la o viteză de circa 100 volume de gaz pe volum de catalizator şi oră, oxidul de carbon este trecut în bioxid de carbon, în cea mai mare parte. Pentru eliminarea bioxidului de carbon rezultat, gazele sînt răcite la circa 38 °C şi trecute în contracurent cu o soluţie apoasă de monoetanolamină de 15—20%, printr-un turn cu umplutură. Soluţia de amină absoarbe bioxidul de carbon pe care-l cedează apoi, prin trecerea printr-un schimbător de căldură, de unde este captat şi valorificat.

Soluţia de monoetanolamină regenerată este reintrodusă în circuit. Cantitatea de bioxid de carbon rezultată variază în funcţie de categoria de hidrocarburi folosită ca materie primă şi este — în medie — pentru hidrocarburile alcanice de circa 300 m³ pe mia de m³ de hidrogen obţinut. Prin această purificare se poate reduce conţinutul în bioxid de carbon al hidrogenului, de la circa 20%, la sub 0,1%, monoetanolamina absorbind 1,4—2,8 l bioxid de carbon/l de soluţie. Pentru regenerarea soluţiei de monoetanolamină se consumă circa 84 g aburi/l soluţie. Pentru eliminarea ultimelor urme de oxid de carbon, acesta este convertit în bioxid de carbon şi eliminat apoi sub această formă. În aceste condiţii, se realizează un hidrogen de minimum 99,9 puritate.

Consumurile specifice pentru obţinerea a 1 000 m³ hidrogen de puritate 99,9%, în condiţii normale, sînt următoarele :

Gaze naturale	250 m³
Aburi	5,8 t
Combustibil convenţional	435 kg
Apă de răcire	240 m³
Energie electrică	70 kWh.

d) Prin electroliza apei în mediu alcalin, prin formarea unui hidrogen de mare puritate în paralel cu oxigenul. Ca electrolit se foloseşte hidroxidul de potasiu sau de sodiu, care practic nu se consumă, iar apa folosită este deionizată sau distilată.

Celulele de electroliză cel mai frecvent folosite sînt de două tipuri : unipolare şi bipolare.

În celulele unipolare, electronii, în număr de 15 (8 catozi şi 7 anozi), fiecare de circa 250 cm² şi distanţaţi între ei la circa 3,15 cm, sînt aşezaţi alternativ şi conectaţi în paralel la o sursă de curent. Catozii sînt confecţionaţi din fier, iar anozii — din fier placat cu nichel. Între electrozi sînt prevăzute diafragme care previn amestecul oxigenului format la anod cu hidrogenul format la catod. În cazul folosirii hidroxidului de potasiu ca electrolit, concentraţia soluţiei este de 34%, în timp ce în cazul folosirii hidroxidului de sodiu, concentraţia soluţiei este de circa 25%, la aceste concentraţii obţinîndu-se o conductibilitate maximă a soluţiei, la 76 °C. Aceasta este temperatura optimă de lucru, deoarece, deşi conductivitatea creşte cu temperatura, 76 °C reprezintă limita practică de lucru la care cantitatea de vapori formată nu stînjeneşte electroliza. Întrucît în timpul electrolizei se degajă căldură, pentru menţinerea acestei temperaturi celulele sînt răcite în exterior cu apă. Celulele funcţionează cu un curent de 10 000 A, densitatea de curent fiind de 7,3 A/dm². Tensiunea folosită este, în medie, de 2,25 V, ceea ce reprezintă practic o supratensiune de 1,02 V. Randamentul de curent este în medie de 96—100%.

Hidrogenul se degajă la catod într-o proporţie de 198 l/kWh, cu o puritate de 99,9%. La anod se obţine oxigen, cu o puritate de minimum 99,6%. Cele două gaze colectate separat pot fi utilizate direct.

Consumurile specifice pentru obţinerea a 1 000 m³ hidrogen de 99,9% puritate, în condiţii normale, sînt următoarele :

Apă	870— 900 l;
Energie electrică	4 950—5 650 kWh

e) Prin electroliza soluţiei apoase de clorură de sodiu cu catod de mercur, la spălarea amalgamului cu apă pentru formarea de hidroxid de sodiu şi regenerarea mercurului, se degajă ca subprodus hidrogenul (vezi Clorul).

f) Prin disocierea catalitică a amoniacului, atunci cînd sînt necesare cantităţi mici de hidrogen, în tratamentele metalelor. Prin această disociere, dintr-un kilogram de amoniac se formează 2 800 l gaze conţinînd aproximativ 2 100 l hidrogen şi 680 l azot, ceea ce permite, în cazul consumurilor mici şi al distanţelor mari, să se înlocuiască cu o butelie de amoniac lichefiat circa 30 butelii de hidrogen.

(*continuare în nr. 8*)

SAINT-GOBAIN

1 bis, PLACE DES SAUSSAIES PARIS 8e
TÉL. ANJOU 21-62

Divizia de Chimie Organică

exportă

răşinile vinilice

GOBINYLE
răşini pure de clorură de polivinil polimerizate în masă sau în emulsie. Tipuri speciale pentru calandrare, extrudere, injecţie, impregnare, filare.

pulberile de mulaj

LUCOLEN
compoziţii vinilice plastifiate, toate culorile, pentru mulajul prin injecţie, pentru izolarea şi protecţia firelor şi cablurilor electrice.

LUCOFLEX
compoziţii neplastifiate pentru injecţia şi extruderea pieselor rigide

anhidrida ftalică de puritate 99,7%

acidul maleic de puritate 99,5%

anhidrida maleică de puritate 95,5%

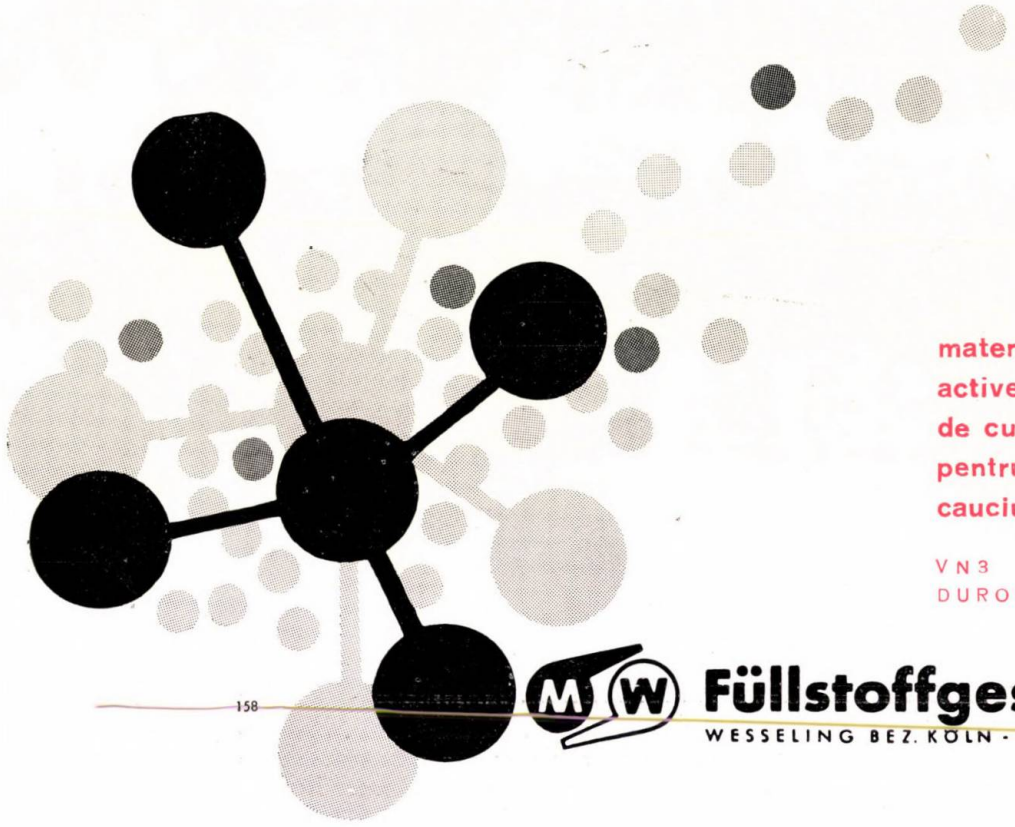
SAINT-GOBAIN

este una din cele mai vechi firme europene, specializată în fabricarea oglinzilor şi a sticlei din 1665, a produselor chimice organice din 1943.

Capacitatea actuală de producţie a uzinelor sale pentru ramura chimiei este de :

1 500 000 t de acizi
1 400 000 t de îngrăşăminte
700 000 t de produse diverse
30 000 t de răşini sintetice şi acizi organici

NOTE TEHNICE ŞI ORICE INFORMAŢII LA CERERE



materiale de umplutură
active (întăritoare)
de culori deschise
pentru industria
cauciucului

VN3 NEOWIT AS7
DUROSIL CALSIL TEG

M W Füllstoffgesellschaft
WESSELING BEZ. KÖLN - WESTDEUTSCHLAND

Cereți
în librării

LEXICONUL TEHNIC ROMÎN

Vol I. **literele A — Ap,**
548 pagini, Lei 115

Vol. II. **literele Ar — Bk,**
540 pagini, Lei 115

Vol. III. **literele Bl — Cau,**
592 pagini, Lei 115

Vol. IV. **literele Cav — Cola,**
572 pagini, Lei 115

Sub tipar se află
Vol. V, **literele Colb — Cy,**
aproximativ 600 pagini, Lei 115.

TIEx25

Pentru spălarea

lînii, s-a folosit la timpul său ca material auxiliar preţios, urina. Astăzi, agenţii noştri de spălare moderni

WALOPOL, SECLARIN, ITOLAN

cruţă munca prin excelenta lor putere de spălare. Ei menajează ţesătura textilă preţioasă şi permit obţinerea unor articole curate şi inodore. Cercurile de specialitate apreciază produsele garantate

FETTCHEMIE

Textilhilfsmittel

VEB FETTCHEMIE · KARL-MARX-STADT / DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

„VIZITAŢI TÎRGUL DE TOAMNĂ DE LA LEIPZIG, DE LA 30.08 — 06.09.1959"

INSTITUTUL DE FIZICĂ ATOMICĂ AL ACADEMIEI R. P. R.
LABORATORUL DE MAŞINI ELECTRONICE DE CALCUL

PRIMEŞTE SPRE REZOLVARE DIN PARTEA INSTITUŢIILOR DE STAT SAU COOPERATISTE PROBLEME DE CALCUL NUMERIC DIN URMĂTOARELE DOMENII:

— ***Tabelări de funcţii. Formule în care intervin funcţii: algebrice, trigonometrice, eliptice, exponenţiale, logaritmi, funcţii Bessel etc.***
— ***Sisteme de ecuaţii liniare***
— ***Ecuaţii algebrice şi transcendente***
— ***Unele tipuri de ecuaţii şi sisteme de ecuaţii diferenţiale.***

CALCULELE SE POT FACE CU VALORI REALE SAU COMPLEXE.
SE POT ADRESA ŞI CERERI DE PROBLEME IN AFARA CATEGORIILOR MENŢIONATE MAI SUS, DIN ORICE DOMENIU CU IMPORTANŢĂ ŞTIINŢIFICĂ SAU ECONOMICĂ.

CERERILE SE VOR TRIMITE IN SCRIS PE ADRESA:
INSTITUTUL DE FIZICĂ ATOMICĂ, BUCUREŞTI, C. P. 35
LĂMURIRI SUPLIMENTARE POT FI OBŢINUTE LA TELEFON:
16 45 80, INTERIOR 145

MATERII PRIME
PENTRU ARTICOLE DE:

Parfumerie
Săpunuri
Drogherie
Farmacie

FELTON
Quality

SPECIALITĂŢI
DE ESENŢE AROMATICE PENTRU:

Industria alimentară
Patiserie
Cofetărie
Băuturi

ULEIURI ETERICE NATURALE
CONCENTRATE ŞI DETERPENIZATE

FELTON COMPANY France
34 & 34 BIS, RUE DE L'ERMITAGE VERSAILLES (S.-&-O.) - TÉL.: VERSAILLES 30-33 - CABLE: FELTON, VERSAILLES
NEW-YORK LONDON MONTRÉAL

CĂTRE CITITORI

ÎN VEDEREA îmbunătăţirii necontenite a Revistei de Chimie, Comitetul de Redacţie invită toţi inginerii, chimiştii şi tehnicienii, care activează în industrie, să trimită redacţiei spre publicare lucrările lor ştiinţifice şi practice.

Profesorii, conferenţiarii şi asistenţii învăţămîntului superior sînt rugaţi să trimită lucrările lor originale executate în laboratoarele institutelor şi în special lucrările legate de industria chimică.

Cercetătorii din institutele de cercetare sînt rugaţi a trimite articole cu rezultatele practice ale muncii lor, noi procese tehnologice, metode rapide de analiză etc.

Cadrele tehnice care activează în întreprinderile industriale sînt rugate a trimite articole de analiza muncii lor de zi cu zi, care să privească în mod critic activitatea tehnico-economică a întreprinderii respective şi să conţină propuneri de îmbunătăţire a proceselor tehnologice şi a indicilor tehnico-economici şi studii privind reducerea preţului de cost.

Articolele care conţin lucrări documentare de sinteză, asupra unei probleme pe bază de literatură, trebuie să cuprindă toată literatura la zi, cu indicarea precisă a lucrărilor citate.

Pentru ca revista să poată cuprinde o diversitate cît mai mare de articole, s-au stabilit următoarele criterii privind textul articolelor la care se adaugă figurile respective.

1. Lucrări originale maximum 15 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.

2. Lucrări de tehnologie chimică, bazată pe experienţa practică din industrie maximum 12 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.

2. Procese tehnologice pentru noi produse chimice, maximum 14 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.

4. Aparate sau instalaţii noi, propuneri de automatizare şi mecanizare, maximum 10 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.

5. Lucrările de sinteză privind literatura de specialitate, maximum 8 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.

Articolele se vor expedia în dublu exemplar, însoţite de desenele şi legendele respective, cît şi de un scurt rezumat al lucrării, la adresa: Str. Ion Ghica nr. 3, etaj 1, telefon 13.07.30.

COMITETUL DE REDACŢIE

Ing. dr. **I. Moldovan**, redactor responsabil, ing. **Edith Beral**, prof. dr. ing. **E. Bratu**, Laureat al Premiului de Stat, ing. **L. Claudian**, conf. **I. Drimuş**, Laureat al Premiului de Stat, ing. **N. Hossu**, ing. **R. Mihail**, Laureat al Premiului de Stat, acad. prof. dr. ing. **C. D. Neniţescu**, Laureat al Premiului de Stat, prof. **I. V. Nicolescu**, prof. dr. ing. **Cr. Simionescu**, membru corespondent al Academiei R.P.R. şi Laureat al Premiului de Stat, ing. **Th. Sorin**, prof. dr. ing. **M. Zapan**.

★

„REVISTA DE CHIMIE" — organ a Ministerului Industriei Petrolului şi Chimiei şi al Asociaţiei Ştiinţifice a Inginerilor şi Tehnicienilor din R.P.R. — Redacţia: Bucureşti, str. Ion Ghica nr. 3, Raion Tudor Vladimirescu, telefon 13.57.28. şi 13.07.30. Administraţia şi Casieria: Calea Victoriei nr. 118, Raion I. V. Stalin. — Revista este editată de „ASIT". — Abonamentele se primesc la sediile filialelor şi subfilialelor A.S.I.T. din întreaga ţară, precum şi prin responsabilii cu presa din cercurile A.S.I.T. Instituţiile pot achita abonamentele pentru biblioteci şi cabinetele tehnice în contul nostru de virament: Publicaţiile Tehnice A.S.I.T. 070134 B.R.P.R. Filiala I.V. Stalin. Tarif pentru întreprinderi lei 100 anual. Tarif pentru muncitori, tehnicieni şi inginieri, lei 30 anual. Preţul unui exemplar 5 lei.

Diagrama variației proprietăților mecanice ale unui polimer liniar prin adăugire de plastifiant

C. 1009 Întreprinderea Poligrafică Nr. 3—București

Lei 5

E 4446

REVISTA DE CHIMIE

BIBLIOTECA CENTRALA

DEZVOLTAREA
INDUSTRIEI CHIMICE
IN
CEI 15 ANI
DE LA
ELIBERARE

R

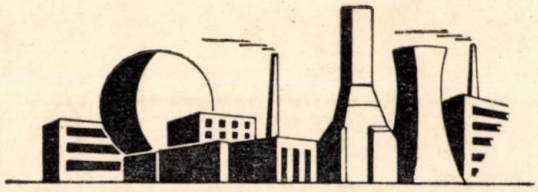
8
AUGUST 1959

REVISTA DE CHIMIE

ORGAN AL MINISTERULUI INDUSTRIEI PETROLULUI ŞI CHIMIEI
ŞI AL ASOCIAŢIEI ŞTIINŢIFICE A INGINERILOR ŞI TEHNICIENILOR DIN R.P.R.

SUMAR

* * *, 23 August 1959 433
M. Florescu, Dezvoltarea industriei chimice în cei 15 ani de la eliberare. . . . 435
I. Deleanu, Colaborarea de nezdruncinat a ţărilor socialiste 443
N. Grădinaru, Uzina de superfosfat şi acid sulfuric de la Năvodari. 447
I. Rotaru, Fabrica de antibiotice — Iaşi 450
S. Bosică, Despre uzina de fibre sintetice poliamidice „Relon". 451
T. Martin, Uzina de sodă Govora, rod al colaborării între ţările socialiste 456
S. Costache, Combinatul chimic Borzeşti, realizare importantă a regimului de democraţie populară 458
A. Moldoveanu, O nouă ramură a industriei chimice din R.P.R. — Industria cauciucului sintetic 459
L. Schip, Scurtarea timpului de dare în funcţiune a uzinelor chimice 461
A. Lazăr, Munca rodnică a ultimilor 15 ani în Uzinele de produse sodice nr. 1. . 464
T. Smerecinschi, Combinatul chimic „Karl Marx" 466
A. Banu, Dezvoltarea uzinei de îngrăşăminte chimice „Petre Poni" de la naţionalizare pînă astăzi 469
I. Marinescu, Activitatea de cercetare în industria chimică 472
I. David, Puternica dezvoltare a uzinelor chimice Turda 474
G. Kishegyi, Dezvoltarea uzinelor chimico-metalurgice „Gh. Gheorghiu-Dej" . . 476
A. Diaconescu, Contribuţia Combinatului chimic nr. 1 la dezvoltarea economiei naţionale. 477
S. Lucescu, O realizare a industriei chimice din R.P.R., fabrica de mase plastice „Bucureşti" 478
V. Duma, Evoluţia uzinelor chimice „Nicolae Teclu" în anii regimului de democraţie populară 479
E. Bodnar, Activitatea de proiectare, factor important în dezvoltarea industriei chimice 481
CRONICĂ 486
RECENZII 490



E 1446

СОДЕРЖАНИЕ

* * *, 23 Августа 1959 433
М. Флореску, Развитие химической промышленности за 15 лет со дня освобождения страны 435
И. Деляну, Нерушимое сотрудничество социалистических стран 443
Н. Грэдинару, Суперфосфатный и сернокислотный завод 447
И. Ротару: Фабрика антибиотиков 450
С. Босика, О заводе полиамидных синтетических волокон „Релон" . . . 451
Т. Мартин, Содовый завод в Говоре, результат сотрудничества социалистических стран 456
С. Костаке, Химический комбинат Борзешть, важное достижение народно-демократического строя 458
А. Молдовяну, Каучуковый и нефтехимический комбинат 459
Л. Скип, Сокращение срока пуска в эксплуатацию химических заводов . . 461
А. Лазэр, Творческий труд за последние 15 лет на содовом заводе № 1 . . 464
Т. Смерещинский, Химический комбинат им. Карла Маркса 466
А. Бану, Развитие завода химических удобрений им. Петре Пони со дня освобождения страны и до сих пор 469
И. Маринеску, Исследовательская деятельность в химической промышленности 472
И. Давид, Мощное развитие химического завода в Турде 474
Г. Кишеги, Развитие химико-металлургического завода им. Г. Георгиу-Деж 476
А. Диаконеску, Вклад Химического комбината № 1 в развитие народного хозяйства 477
С. Луческу, Бухарестская Фабрика пластмасс „Букурештй" 478
В. Дума, Развитие химического завода им. Николае Теклу в годы народно-демократического строя 479
Е. Боднар, Проектировочная деятельность — важный фактор в развитии химичесческой промышленности 481
ХРОНИКА 486
РЕЦЕНЗИИ 490

INHALTSVERZEICHNIS

* * *, Der 23te August 1959 433
M. Florescu, Die Entwicklung der chemischen Industrie in den 15 Jahren seit der Befreiung 435
I. Deleanu, Die unerschütterliche Zusammenarbeit der sozialistischen Länder. . . 443
N. Grădinaru, Das Superphosphat- und Schwefelsäure-Werk 447
I. Rotaru, Die Fabrik für Antibiotika Iaşi 450
S. Bosică, Uber das Werk für synthetische Polyamidfasern „Relon" 451
T. Martin, Das Soda-Werk Govora, ein Ergebnis der Zusammenarbeit der sozialistischen Länder 456
S. Costache, Das chemische Kombinat Borzeşti — eine bedeutende Leistung des volksdemokratischen Regims 458
A. Moldoveanu, Das Kombinat für synthetischen Kautschuk und petrochemische Produkte 459
L. Schip, Verminderung der Dauer der Inbetriebnahme von chemischen Werken 461
A. Lazăr, Ergebnisreiche Tätigkeit in den letzen 15 Jahren im Soda-Werk Nr. 1 464
T. Smerecinschi, Das chemische Kombinat „Karl Marx" 466
A. Banu, Die Entwicklung des Werkes für chemische Düngemittel „Petre Poni" seit der Verstaatlichung bis heutzutage 469
I. Marinescu, Die Forschungstätigkeit in der chemischen Industrie 472
I. David, Die starke Entwicklung des chemischen Werkes Turda 474
G. Kishegyi, Die Entwicklung der chemisch-metallurgischen Werke „Gh. Gheorghiu-Dej" 476
A. Diaconescu, Der Beitrag des chemischen Kombinates Nr. 1 zur Entwicklung der Volkswirtschaft 477
S. Lucescu, Die Kunststoff-Fabrik „Bucureşti" 478
V. Duma, Die Entwicklung der chemischen Werke „Nicolae Teclu" in den Jahren der Volksdemokratie 479
E. Bodnar, Die Projektierung — ein bedeutender Faktor der Entwicklung der chemischen Industrie 481
CHRONIK 486
REZENSIONEN 490

REVISTA DE CHIMIE

ANUL X Nr. 8 August 1959

23 AUGUST 1959

Oamenii muncii din Republica Populară Romînă întîmpină cu entuziasm a 15-a aniversare a eliberării ţării noastre de sub jugul fascist.

Victoria insurecţiei armate la 23 August 1944 a deschis o eră nouă în istoria ţării noastre. Acest eveniment istoric a fost rodul luptei îndelungate a poporului nostru împotriva exploatării sociale, care s-a împletit cu lupta împotriva cotropitorilor străini, împotriva fascismului. În condiţiile favorabile create de înaintarea armatei sovietice pe frontul din Moldova, Partidul Comunist Romîn a ştiut să mobilizeze masele şi să le conducă spre victorie. Împotrivirea burgheziei şi a moşierimii, încercările lor de a sabota revoluţia populară, au fost rînd pe rînd înfrînte şi întreaga putere în stat a fost cucerită de către proletariat, în strînsă alianţă cu ţărănimea muncitoare.

Astfel, au fost asigurate, pentru prima dată în istoria ţării noastre, suveranitatea şi independenţa deplină, creîndu-se condiţiile pentru o economie înfloritoare, baza materială a ridicării continue a nivelului de trai al întregului popor.

Proclamarea în decembrie 1947 a Republicii Populare Romîne a dat posibilitate poporului romîn ca sub conducerea partidului să înlăture dominaţia economică a burgheziei prin naţionalizare a principalelor mijloace de producţie, să formeze un puternic sector socialist în economie şi să creeze condiţiile pentru dezvoltarea planificată a economiei naţionale. Trebuiau înfrînte greutăţile obiective existente, lichidată înapoierea economică şi distrugerile pricinuite de război, trebuia înlăturată repartizarea neraţională a forţelor de producţie pe teritoriul ţării. La toate acestea se adăugau şi greutăţi de ordin subiectiv, cum ar fi insuficienta pregătire tehnică a muncitorilor, numărul redus de cadre tehnice şi muncitoreşti etc.

Economia naţională avea un caracter semicolonial, care rezultă evident din balanţa schimburilor comerciale : în 1938, materiile prime (petrol, cereale, lemn) reprezentau 91,6% din întregul export, iar produsele finite (maşini-unelte, seule, chiar produse textile şi încălţăminte) reprezentau 75% din întregul import.

Industrializarea socialistă a ţării noastre, care se realizează pe baza învăţăturii marxist-leniniste, potrivit căreia industria grea — cu pivotul său industria constructoare de maşini — constituie premisa dezvoltării întregii economii naţionale, asigură independenţa politică şi economică a ţării, constituie baza pentru transformarea socialistă a agriculturii. Specificul industrializării socialiste a R.P.R. constă în faptul că acest proces se desfăşoară în condiţiile existenţei lagărului socialist mondial, ale relaţiilor de tip nou dintre ţările acestui lagăr. Se dezvoltă mai ales acele ramuri ale industriei grele pentru care există condiţiile cele mai favorabile : industria petroliferă, industria siderurgică, industria chimică, producţia de energie electrică, unele ramuri ale industriei constructoare de maşini.

Industrializarea socialistă a R.P.R. şi, în general, dezvoltarea sa ca o ţară independentă, s-a bazat în mare măsură pe ajutorul frăţesc al ţărilor socialiste şi în primul rînd al U.R.S.S. Marea noastră vecină şi prietenă ne-a redus substanţial datoriile de război, ne-a acordat credite însemnate pentru reconstrucţia ţării, ne-a livrat mari cantităţi de materii prime şi utilaje industriale. Instalaţiile unor termocentrale noi, ale uzinii coceo-chimice de la Hunedoara, ale fabricii de aglomerare a minereurilor, furnalele de 450 şi 700 m³ de la Hunedoara, marele laminor de ţevi de la Roman, fabrica de medicamente de la Iaşi, diferite instalaţii şi utilaje petrolifere şi multe alte obiective industriale de primă importanţă au fost livrate de U.R.S.S. în cadrul acordurilor economice. Un aspect al ajutorului dat de U.R.S.S. îl constituie cele peste 500 de documentaţii tehnice, necesare în diferite ramuri ale economiei naţionale, schimburile de brevete şi procese tehnologice fără plată, documentaţiile reprezentînd în general materialul integral pentru instalaţii complexe şi utilaje. Peste 400 de specialişti s-au documentat în U.R.S.S. în cadrul acordurilor culturale şi al schimburilor de experienţă, numeroşi tineri au studiat şi s-au specializat în U.R.S.S. în domeniile cele mai importante pentru dezvoltarea economică şi culturală a ţării. Ceea ce caracterizează ajutorul sovietic este înaltul său nivel tehnic şi condiţiile deosebit de avantajoase în care este oferit. Ajutorul sovietic constituie un exemplu de relaţii internaţionaliste pe bază de perfectă egalitate între ţări mari şi puternic dezvoltate industrial şi ţări mici, mai slab dezvoltate, desmintind prin fapte născocirile revizioniste în acest sens.

Munca creatoare a poporului romîn, călăuzit de partidul său conducător, a transformat Romînia într-un timp istoriceşte foarte scurt, dintr-o ţară agrară înapoiată, într-o ţară industrial agrară, cu o industrie modernă, în plină dezvoltare. Sute de obiective industriale noi au fost construite, întreprinderile vechi au fost refăcute şi modernizate pe baza tehnicii celei mai noi, iar ca urmare a acestui judicios efort volumul producţiei industriale pe un singur trimestru al anului 1959 este mai mare decît producţia obţinută în întreg anul 1938. Pe ansamblul industriei socialiste, productivitatea muncii creşte în perioada 1955—1959 cu 31%, realizîndu-se un ritm mediu anual de creştere de peste 7%.

În anii democraţiei populare s-a dezvoltat în primul rînd industria constructoare de maşini, producţia depăşind de 7,5 ori producţia realizată în 1938. Necesităţile dezvoltării economice ale R.P.R. sînt satisfăcute astăzi în proporţie de peste trei pătrimi din producţia internă.

Astăzi se produc multe tipuri de maşini şi utilaje de înaltă tehnicitate, ca turboburul de foraj la mare adîncime, linii tehnologice de fabricat ciment, motoare electrice, turbine, transformatoare, aparataj de înaltă şi joasă tensiune, centrale telefonice automate. Înnoirea tehnicii în ţara noastră se face în tot mai mare măsură pe bază de utilaj şi maşini realizate în ţară. Nu numai că în cel de-al doilea cincinal 85% din utilajul cu care a fost înzestrată economia a fost produs în ţara noastră, dar în prezent utilajul exportat îl egalează în valoare pe cel de import.

Marile centrale electrice construite numai în primul cincinal produceau 75% din totalul puterii instalate de burghezie în timp de 70 de ani, iar în 1958 au produs de 6,5 ori mai multă energie decît în 1938. Industria electrotehnică, creaţie a regimului democrat popular, furnizează peste 900 de produse variate, de la articole de uz casnic pînă la cele mai complicate motoare.

Noi furnale de mare capacitate s-au înălţat în „Cetăţile de foc" ale Romîniei — Reşiţa şi Hunedoara — astfel încît producţia de oţel a ţării a crescut de peste şase ori în raport cu nivelul antebelic. Numai furnalul de 700 m³ de la combinatul siderurgic Hunedoara dă o producţie de 1,5 ori mai mare decît întreaga producţie siderurgică a Romîniei realizată în 1938. Un rezultat deosebit de interesant al efortului creator al inginerilor şi tehnicienilor noştri este obţinerea cocsului metalurgic.

Republica Populară Romînă este singura țară mică cu o însemnată industrie extractivă și prelucrătoare de petrol, care fabrică și utilajul necesar, atît pentru nevoile sale, cît și pentru export. Utilajul petrolifer romînesc este cunoscut și apreciat în numeroase țări din lume. Chiar și o țară industrială ca Franța importă utilaj petrolifer romînesc, pe care îl consideră ca fiind cel mai bun din Europa. Producția de petrol aproape s-a dublat față de cea mai înaltă producție anuală obținută în trecut, desmințind astfel teoriile false despre ,,declinul fatal'' al producției petrolifere romînești, lansate de trusturile străine.

Marile bogății naturale ale țării noastre sînt exploatate în mod rațional, contribuind la dezvoltarea unei puternice industrii chimice producătoare de îngrășăminte complexe pentru agricultură, mase plastice, fire și fibre sintetice, medicamente ș.a. Industria chimică a contribuit la asigurarea bazei tehnico-materiale necesare transformării socialiste a agriculturii prin mari cantități de îngrășăminte chimice, necesare ridicării producției agricole la hectar, insecto-fungicide și antidăunători.

În sectorul de industrializare a lemnului a intrat în funcțiune fabrica de plăci aglomerate din lemn, de la Brăila, Combinatul complex de industrializare și valorificare superioară a lemnului de la Gălăuțaș, iar unul similar este în curs de construcție la Tîrgu-Jiu.

Construcțiile industriale și civile au căpătat o dezvoltare deosebită în acești ani, pentru a putea asigura spațiul necesar noilor întreprinderi create și pentru a îmbunătăți condițiile de trai ale oamenilor muncii. Se introduc pe scară largă procesele industriale în construcții, cum sînt prefabricatele, panourile mari, blocurile. Industria materialelor de construcții a crescut cantitativ și în sortimente la nivelul necesităților economiei naționale, creîndu-se și disponibilități de export. În același scop, se obțin înlocuitori ai materialelor clasice de construcție.

Industrializarea socialistă a R.P.R. a dus și la înlăturarea repartiției neraționale a forțelor de producție pe tot cuprinsul țării, contribuind astfel la dezvoltarea economică și culturală a tuturor regiunilor. La Roman, la Bîrlad, la Botoșani, la Fălticeni s-au construit întreprinderi metalurgice și textile, noi zăcăminte de petrol au fost descoperite în Oltenia.

În Dobrogea s-a construit termocentrala Ovidiu, în Regiunea Autonomă Maghiară s-a dat în funcțiune termocentrala Singiorgiu de Pădure, fabrica de lapte praf de la Remetea etc.

Agricultura Romîniei, în trecut înapoiată din punct de vedere tehnic, cunoaște astăzi un însemnat progres. Sectorul socialist în agricultură reprezintă în prezent peste 67 % din suprafața arabilă a țării și a ajuns să cuprindă aproape 2,5 milioane familii. Investițiile în agricultură în perioada 1956—1959, pentru crearea unei puternice baze tehnico-materiale, s-au ridicat la 8,7 miliarde lei. Peste 47 000 tractoare convenționale de 15 CP, peste 8 000 combine, zeci de mii de alte mașini agricole lucrează ogoarele țăranilor cooperativizați. Se extind din ce în ce mai mult lucrările de hidroameliorații și desecări, în scopul măririi suprafeței cultivabile. La această acțiune importantă participă zeci de mii de țărani muncitori prin muncă patriotică, pe șantierele ce s-au deschis în acest scop în toate regiunile țării.

Decretul privind lichidarea oricărei forme de exploatare are o deosebită semnificație și importanță pentru transformarea socialistă a agriculturii noastre.

În toate ramurile de producție și cu precădere în noile unități industriale se realizează mecanizarea complexă și automatizarea proceselor de producție, pentru asigurarea unei creșteri substanțiale a producției și a productivității muncii, pentru crearea de condiții mai bune de lucru muncitorilor.

Paralel cu creșterea rapidă a producției industriale, prin eforturile susținute ale muncitorilor, tehnicienilor, inginerilor și funcționarilor, în perioada 1956—1959 s-a realizat pe ansamblul industriei republicane o reducere a prețului de cost cu 12 %.

Ca urmare a creșterii producției și a reducerii prețului de cost, prin Hotărîrea plenarei C.C. al P.M.R. din 13—14 iulie a.c. se prevede reducerea impozitelor, majorarea salariilor și a pensiilor de toate categoriile, cum și reducerea prețurilor la peste 2 600 sortimente, ceea ce asigură oamenilor muncii din țara noastră un spor net de venituri de 4,7 miliarde lei anual, adică o sporire peste salariul actual, în medie, cu 14 %. În raportul prezentat de tovarășul Gheorghe Gheorghiu-Dej la această plenară se spune că ,,Salariul real al muncitorilor, tehnicienilor și funcționarilor va fi, pe întregul an 1959, cu peste 30 % mai mare față de 1955. Prin aceasta, sarcina trasată de Congresul al II-lea al Partidului cu privire la creșterea salariului real se realizează și se depășește mai devreme cu un an''.

Dezvoltarea economică a R.P.R. a impus realizarea revoluției culturale ca parte integrantă a construirii socialismului. Construirea socialismului cere în mod imperios oameni culți, cu nivel ideologic și tehnic ridicat, intelectuali și cadre tehnice atașate cauzei socialismului, care să țină pasul cu cele mai noi cuceriri ale tehnicii. Masele largi de oameni ai muncii sînt chemate să-și dea contribuția la rezolvarea problemelor tehnice. Învățămîntul de toate gradele — premisă importantă în formarea omului nou — a fost restructurat și reorganizat pe baze științifice și într-o strînsă legătură cu practica.

Reorganizarea cercetării științifice constituie o parte integrantă a revoluției culturale în R.P.R. Vechea Academie Română a fost transformată, în 1948, într-o instituție științifică dinamică și vie, care promovează principii noi în activitatea științifică. Pe lîngă Academia R.P.R. și departamente funcționează numeroase institute de cercetare, în care mii de oameni de știință și tehnicieni rezolvă cele mai importante probleme tehnico-științifice ridicate de practica construirii socialismului. Activitatea creatoare de la noi are un caracter de masă. Inițiativele inovatorilor și raționalizatorilor noștri sînt un exemplu al atitudinii noi față de muncă, al capacității creatoare a maselor muncitoare, ridicate la o înaltă competență tehnică.

Inovatorii și raționalizatorii sînt — așa cum îi denumește tovarășul Gheorghe Gheorghiu-Dej — colaboratorii cei mai valoroși ai corpului tehnico-inginerese. Ei contribuie la găsirea soluțiilor tehnice pentru mărirea randamentului mașinilor și agregatelor, în vederea creșterii productivității muncii și reducerii prețului de cost.

În cei zece ani de cînd a fost înființată, ASIT și-a îndeplinit cu cinste sarcina sa principală de a crea o mișcare de masă pentru aplicarea metodelor și procedeelor tehnice cele mai avansate, precum și de a contribui la organizarea științifică a producției, la ridicarea nivelului tehnic general. ASIT nu și-a limitat activitatea numai la recomandarea diferitelor soluții tehnice, ci a militat activ pentru introducerea lor în practică.

În acțiunea de sprijinire a progresului tehnic și a ridicării nivelului cunoștințelor tehnice ale cadrelor, ASIT a elaborat Lexiconul Tehnic Romîn și editează reviste tehnice pe ramuri de producție, cum și o gazetă tehnică.

Succesele obținute în construcția economică și în dezvoltarea științei și tehnicii în țara noastră dovedesc justețea politicii leniniste a partidului, capacitatea clasei muncitoare, a țărănimii muncitoare, a intelectualității devotate poporului de a construi noua societate, dovedesc atașamentul întregului popor față de cauza socialismului. Ele se datoresc și colaborării dintre țările socialiste în cadrul sistemului economic mondial socialist. Relațiile dintre țările socialiste sînt relații de tip nou, ce se bazează pe comunitatea de interese, pe același sistem politic și economic.

Principiile care stau la baza lagărului socialist determină apariția unei noi diviziuni internaționale a muncii, care se realizează în mod planificat, pe baza colaborării și a determinării științifice a proporțiilor celor mai favorabile pentru toate țările care construiesc socialismul. În cadrul Consiliului de Ajutor Economic Reciproc — CAER — de la a cărui înființare s-au împlinit zece ani, se pun de acord planurile de dezvoltare a economiilor naționale, pe baza specializării producției industriale și agricole, se coordonează investițiile capitale, evitîndu-se astfel paralelismul inutil în fabricarea unor produse, obținîndu-se eficacitatea economică cea mai mare.

Realizările obținute de poporul nostru în cei 15 ani ai puterii populare și perspectivele ce se deschid însuflețesc oamenii muncii, conduși de partid, spre obținerea de noi victorii în construcția socialistă.

Inginerii și tehnicienii din țara noastră, încadrați în Asociația Științifică a Inginerilor și Tehnicienilor, alături de toți oamenii muncii, își aduc contribuția lor la construirea socialismului în patria noastră și la ridicarea nivelului de trai, material și cultural.

Încadrată în marea familie a popoarelor socialiste, țara noastră constituie un factor activ în asigurarea coexistenței pașnice, în lupta pentru consolidarea păcii în lumea întreagă.

„Muncitori, ingineri și tehnicieni de pe șantierele de construcții ale întreprinderilor industriei chimice! Munciți cu perseverență și elan pentru a asigura darea în funcțiune în termen și înainte de termen a noilor obiective industriale!

Oameni ai muncii din industria chimică! Dați cantități mai mari de produse necesare industriei, agriculturii și consumului popular! Îmbunătățiți calitatea și lărgiți sortimentul produselor!"

(Din chemările C.C. al P.M.R., cu prilejul celei de-a XV-a aniversări a eliberării patriei de sub jugul fascist).

DEZVOLTAREA INDUSTRIEI CHIMICE ÎN CEI 15 ANI DE LA ELIBERARE

Ing. Mihail Florescu
Ministrul Industriei Petrolului și Chimiei

Poporul muncitor din Republica Populară Romînă sărbătorește cu entuziasm la 23 August a 15-a aniversare a eliberării țării noastre de sub jugul fascist.

În urmă cu 15 ani, la 23 August 1944, forțele patriotice înarmate, conduse de Partidul Comunist Romîn, au luat cu asalt citadelele dictaturii fasciste antonesciene, arestînd pe conducătorii fasciști și ocupînd principalele puncte strategice din capitala țării. Această declanșare a insurecției armate a antrenat întregul popor la lupta dreaptă pentru răsturnarea dictaturii fasciste, deschizînd prin aceasta o epocă nouă, epoca revoluției populare, a răsturnării definitive a regimului burghezo-moșieresc și a lichidării claselor exploatatoare din țara noastră. Aceste mari evenimente au fost realizate în condițiile victoriilor obținute de către armatele sovietice împotriva hitleriștilor cînd, în marșul lor biruitor în spre inima Europei, au ajuns la granița țării noastre. Ruperea frontului Iași-Chișinău în vara anului 1944 a creat condițiile favorabile pentru declanșarea insurecției armate împotriva dictaturii militaro-fasciste antonesciene, armata romînă alăturîndu-se cu tot elanul la lupta eliberatoare a armatei sovietice împotriva trupelor hitleriste invadatoare.

În acești 15 ani, poporul nostru eliberat de jugul exploatării moșierilor și capitaliștilor, smulgînd țara din sistemul imperialismului, a reușit să întărească suveranitatea și independența țării, să creeze o economie înfloritoare, în măsură să asigure ridicarea continuă a nivelului de trai al întregului popor.

Unul dintre obiectivele principale, pe care Partidul Comunist Romîn le-a pus chiar din primul an al eliberării țării, a fost industrializarea ei.

Printre ramurile cele mai importante ale industriei grele, căreia i s-a acordat prioritate în dezvoltare, se numără și industria chimică.

Dacă pînă în secolul nostru — pe plan mondial — datorită existenței reduse a unor mijloace tehnice speciale, industria chimică nu s-a putut dezvolta, după primul război mondial, ea a cunoscut un avînt fără precedent. Astfel, în țările puternic industrializate, numai în ultimii 20 de ani, producția industriei chimice a crescut de circa 20 de ori, în timp ce volumul total al producției industriale a crescut de circa 3,5 ori. Fabricarea produselor chimice a crescut în anul 1956 față de 1937, astfel: în U.R.S.S. de 7 ori, în S.U.A. de 4,1 ori, în Anglia de 3 ori, în Franța de 2,3 ori, în R.F. Germană de 2,1 ori.

Cu toate marile bogății naturale, țara noastră nu a cunoscut o dezvoltare a industriei chimice decît în anii puterii populare, cînd acest sector a început să aibă un rol din ce în ce mai mare în ansamblul economiei naționale. Industria noastră chimică a devenit în ultimii ani o ramură de bază a industriei grele, fiind în măsură să valorifice complet produsele solului și bogățiile subsolului, transformîndu-le într-un număr de produse necesare atît celorlalte sectoare ale economiei, cît și acoperirii cerințelor mereu crescînde ale oamenilor muncii.

Dezvoltarea industriei noastre chimice în cei 15 ani de la eliberare s-a realizat în strînsă legătură cu dezvoltarea celorlalte ramuri ale industriei grele. Pe de o parte, industria chimică avea nevoie de utilaje mecanice, electrice, de materii prime, iar pe de altă parte, progresul rapid al industriei chimice a contribuit la dezvoltarea siderurgiei, a industriei extractive, a construcțiilor de mașini, a industriei textile, a agriculturii și la apărarea sănătății publice.

După 15 ani de la eliberare, se poate afirma că produsele chimice și chimizarea, în general, pătrund astăzi în toate domeniile de activitate ale producției industriale.

Minunatele realizări obținute de sectorul industriei chimice în cei 15 ani de la eliberare au fost posibile datorită luptei poporului nostru muncitor, în frunte cu clasa muncitoare condusă de partid, pentru construirea socialismului, într-o țară liberă și independentă, în condițiile sprijinului neprecupețit și multilateral acordat de Uniunea Sovietică și ale colaborării frățești dintre țările socialiste.

Industria chimică romînă în timpul orînduirii burghezo-moșierești

În perioada cînd industria chimică a luat un puternic avînt în multe țări din lume, guvernele burghezo-moșierești din țara noastră nu au avut nici o preocupare pentru creșterea și dezvoltarea acestei importante ramuri industriale. Ponderea industriei chimice în totalul producției industriale a țării era, bunăoară în anul 1938, de numai 2,2%.

Aparținînd 72% din capitalul investit în industria noastră chimică, trusturile internaționale au dus o politică sistematică de frînare a dezvoltării acestei industrii, cu scopul de a menține controlul asupra pieții noastre interne. De exemplu, deși țara noastră avea mari rezerve de sare, din cea mai pură, trustul „Solvay", care controla industria sodei pe continentul european, nu a dezvoltat deloc industria produselor sodice din Romînia. Singura fabrică de capacitate redusă și învechită, înființată la sfîrșitul veacului trecut, la Ocna Mureș, avea misiunea de a furniza strictul necesar industriei destul de înapoiate din țară. Mai mult, uzinele chimice din Turda, controlate de același trust mondial, fabricau, în cadrul instalației de electroliză, sodă caustică

și clor. Cele peste 1 000 t de clor, realizate anual, erau distruse ca și o cantitate echivalentă de clor realizată de uzinele de la Tîrnăveni. Această distrugere era făcută cu scopul de a împiedica crearea în țara noastră a unei industrii de sinteză organică, care consuma clor, industrie cu o mare rentabilitate.

Pentru a ne da mai bine seamă de politica dusă de trusturile chimice internaționale, trebuie să arătăm condițiile în care se încheiau contractele cu burghezia romînă pentru jefuirea bogățiilor noastre naturale. Așa de exemplu, trustul american „Goodrich" a încasat pentru construcția fabricii de anvelope de la Băicoi, pe lîngă sumele ce reprezentau costul utilajelor, și cîte un dolar pentru fiecare anvelopă și cîte o jumătate de dolar pentru fiecare cameră, în tot timpul, de la punerea în funcțiune a fabricii pînă la actul naționalizării din 1948, deși acest trust nu a mai contribuit, din 1940, la fabricarea anvelopelor de la fabrica „Banloc".

Caracteristic pentru industria chimică romînă dinainte de eliberare este fărîmițarea în numeroase întreprinderi mici, prost utilate, în care se lucra cu metode primitive. Cea mai mare parte a întreprinderilor chimice se ocupa cu extragerea și prelucrarea diferitelor produse minerale, iar restul cu prelucrarea chimică a lemnului, a grăsimilor și — într-o mică măsură — a gazului metan. Industria de sinteză organică era practic inexistentă, iar produse ca: medicamente, coloranți, mase plastice, insecticide, se aduceau integral din străinătate.

Sortimentul produselor fabricate înainte de anul 1944 era foarte sărac, predominante fiind chimicalele de bază: soda, acidul sulfuric, carbidul, metalele neferoase, celuloza.

Este semnificativ faptul că, nici măcar la principalele produse, capacitățile nu erau folosite îndeajuns de complet.

Tabela 1

PRODUCȚIA CHIMICĂ A ROMÎNIEI ÎN ANUL 1938

Produsul	Cantitatea, în t
Acid sulfuric	43 900
Carbonat de sodiu	35 000
Îngrășăminte cu fosfor	14 000
Îngrășăminte cu azot	—
Carbid	5 500
Negru de fum	657
Tananți de extracție	370
Coloranți, medicamente, mase plastice, anvelope	—
Plumb	5 455
Zinc	3 530
Celuloză	47 700

Datorită faptului că numeroase întreprinderi erau de fapt numai niște ateliere sau laboratoare industriale mai dezvoltate, denumirea de fabrică de produse chimice nu poate fi atribuită decît unui număr restrîns de întreprinderi, dintre care cele mai însemnate erau: Margina Reșița, Mărășești, Mica, Nitramonia, Nitrogen, Solvay, Sonametan și Phönix.

Trusturile germane au acaparat, de asemenea, piața de medicamente din țara noastră și au împiedicat orice încercare de a se crea chiar instalații mici pentru producția de medicamente. În acest timp, statisticile oficiale arătau 18% mortalitate infantilă — cel mai mare procent din Europa.

Deosebit de semnificativ este ceea ce s-a întîmplat în trecut cu valorificarea stufului din Delta Dunării. Această mare bogăție a constituit o puternică atracție pentru capitaliștii străini și autohtoni. Timp de aproape 40 de ani, de la începutul secolului nostru, au cutreierat Delta diverși reprezentanți ai unor trusturi americane, franceze, germane și olandeze. Trusturile au dat însă înapoi în fața marilor probleme organizatorice ce se puneau îndeosebi datorită faptului că erau necesare investiții mari, de lungă durată.

Deși numeroși chimiști romîni au arătat ce posibilități mari oferă industrializarea țării, încercările lor de a realiza pe această bază o industrie națională nu au dat niciun rezultat, datorită opoziției trusturilor chimice din străinătate.

În scrierile lăsate de Petre Poni se recunoaște lupta sa neobosită pentru realizarea, la sfîrșitul secolului trecut, a unei industrii chimice pe bază de petrol, după cum, înainte încă de primul război mondial, Gheorghe Spacu a luptat neobosit pentru realizarea industriei chimice anorganice, îndeosebi a industriei de produse sodice pe baza marilor zăcăminte de sare. Eforturile lor s-au izbit de împotrivirea trusturilor chimice internaționale și de burghezia autohtonă, subordonată marelui capital monopolist de peste graniță.

Năzuințele lor au fost îndeplinite abia în anii regimului democrat popular, cînd industria chimică a reușit să valorifice petrolul și sarea, la un nivel înalt de industrializare.

Industria chimică în primii 10 ani de la eliberare

De la 23 August 1944 pînă la 8 iunie 1948, muncitorii din întreprinderile chimice — conduși de partid — au luptat cu fermitate împotriva încercării patronilor de a sabota dezvoltarea economiei naționale. În momentul naționalizării, industria chimică prezenta o situație deosebit de grea: peste 250 de mici întreprinderi slab înzestrate, în care munceau în condiții grele oameni cu o calificare scăzută și în care se realiza o gamă mică de produse de calitate îndoielnică. Pentru exemplificare prezentăm cifric în tabela 2 producția industriei chimice a țării noastre din anul 1948 în comparație cu cea din 1938.

Tabela 2

PRODUCȚIA INDUSTRIEI CHIMICE ÎN ANUL 1948

Denumirea produsului	Producția, în t	Față de 1938, %
Acid sulfuric	27 800	83,3
Sodă calcinată	27 000	119,0
Îngrășăminte cu fosfor	1 120	8
Acid azotic	440	40,5
Plumb	4 376	80,0
Celuloză	15 750	96,0

Trecerea principalelor mijloace de producție în proprietatea statului socialist, bun al întregului popor muncitor, a constituit începutul unei ere noi în dezvoltarea planificată a economiei noastre naționale. Naționalizarea socialistă a fost punctul de plecare în făurirea unui puternic sector socialist în industria grea, în care, în decursul anilor, sectorul chimic va avea un rol din ce în ce mai important.

După naționalizare, întreprinderile chimice mici au fost comasate în unități viabile.

În numai doi ani, s-au înregistrat progrese evidente în făurirea și dezvoltarea industriei noastre chimice. În primul an de economie planificată, industria chimică și-a îndeplinit planul în proporție de 112,4%, iar în anul 1950 de 103,3%. Volumul producției globale a industriei chimice a crescut în 1948—1950 cu 68%. Dezvoltarea aceasta reiese și mai limpede analizînd datele din tabela 3.

Dezvoltarea rapidă a industriei chimice a început propriu-zis abia în anii primului plan cincinal, cînd s-a îndeplinit cu succes sarcina de a aproviziona nevoile economiei noastre naționale cu chimicale. Întreprinderile chimice au reușit să-și realizeze planul cincinal în patru ani, iar planul pe 1955 a fost îndeplinit în numai 11 luni.

Redăm în tabela 4 creșterea producției principalelor produse chimice în cursul primului cincinal.

După cum se vede, la unele produse s-au înregistrat scăderi ale producției în unii ani, deoarece, din cauza lucrărilor de investiții pentru dezvoltarea întreprinderilor producătoare, capacitatea de producție nu a putut fi integral folosită.

La sfîrșitul primului plan cincinal, producția de chimicale a fost de cinci ori mai mare decît în 1938. S-a produs, în raport cu perioada de vîrf a regimului burghezo-moșieresc : de patru ori mai mult amoniac, de două ori și jumătate mai mult acid sulfuric, de două ori mai multe produse sodice.

Noi ramuri ale industriei chimice au fost create în acești ani. Tînăra industrie a îngrășămintelor chimice a fost înzestrată cu trei fabrici. În cursul primului cincinal, producția de îngrășăminte chimice a crescut de 7,5 ori în raport cu anul 1938.

Tabela 3

CREȘTEREA CAPACITĂȚII DE PRODUCȚIE ȘI UTILIZAREA EI.

în %

Produsul	Capacitatea de producție		Producția		Utilizarea capacității de producție	
	1938	1950	1938	1950	1938	1950
Acid sulfuric	100	241	100	387	54	80
Sodă calcin.	100	112	100	322	34	97
Sodă caustică	100	95	100	111	61	72

Tabela 4

CREȘTEREA PRODUCȚIEI PRINCIPALELOR PRODUSE CHIMICE ÎN CURSUL PRIMULUI PLAN CINCINAL

Produsul	1951	1952	1953	1954	1955
Acid sulfuric	116	115	132	142	178
Carbid	170	170	194	185	181
Pietre de polizor	135	427	530	503	616
Îngrășăminte chimice	190	—	314	1 103	1 656
Coloranți organici	163	160	199	220	244
Carbonat de sodiu	129	138	140	109	145
Negru de fum	186	306	460	383	500
Anvelope	131	158	191	241	276

Tot în anii primului cincinal s-au realizat o serie de instalații pentru producerea chimicalelor necesare combaterii dăunătorilor vegetali și animali în agricultură, dezinfectanți și stimulatori de creștere. S-a început fabricarea industrială a acestor produse în două instalații pentru hexacloran (nitroxan), o fabrică modernă de DDT, o secție nouă de fabricație de mare capacitate de ulei horticol, instalații de ierbicid 2,4-D, cu care s-a executat la multe gospodării de stat plivitul chimic, o instalație pentru obținerea raticidelor și altele.

Dacă în trecut eram complet dependenți față de străinătate în domeniul industriei coloranților, în cursul primului cincinal s-au pus bazele fabricării lor în țară, astfel încît astăzi am ajuns să producem aproape 210 sorturi de coloranți și majoritatea intermediarilor necesari.

Tot ca o creație a primului plan cincinal poate fi socotită și industria noastră de medicamente, care a realizat în anul 1956 de opt ori mai multe produse față de 1949. Una dintre realizările de seamă în sectorul industriei de medicamente, în acest timp, este punerea în funcțiune a fabricii de antibiotice din Iași — unitate modernă, de o înaltă tehnicitate, realizată cu ajutorul Uniunii Sovietice. Dezvoltarea industriei de medicamente în perioada primului cincinal a făcut posibilă reducerea considerabilă a prețului de vînzare al medicamentelor în anii 1952 cu 38%, în 1953 cu 15% și în 1954 cu 10%.

Tot în anii primului cincinal au fost construite și puse în funcțiune un număr important de fabrici noi, cum sînt : fabrica de tananți „Argeșul", uzinele „Carbochim", combinatul chimic „I. V. Stalin" și altele.

Au fost reconstruite un număr important de uzine vechi, mărindu-se și lărgindu-se capacitatea lor de producție. Uzinele de produse sodice din Ocna Mureșului au fost complet modernizate, iar uzina de îngrășăminte „Petre Poni" a fost în totalitatea ei reconstruită și modernizată.

Anii primului cincinal au cunoscut începutul unei rodnice activități în domeniul noilor construcții în industria chimică : Fabrica de acid sulfuric „21 Decembrie", Fabricile de ceramică industrială și bicromat de la Combinatul chimic „Karl Marx", Instalațiile pentru fabricarea DDT-ului și hexacloranului de la Uzinele chimice din Turda, s-au construit secții noi la Combinatul chimic nr. 1, la Uzinele chimice „Nicolae Teclu", la fabrica „Sinteza", la fabricile de coloranți „Colorom" și „Dr. C. Istrati".

Introducerea de noi sortimente în circuitul economic a avut ca rezultat că 24% din producția chimică marfă, realizată în anul 1955, să fie formată din produse fabricate pentru prima dată la noi în țară.

Industria chimică nu a crescut în această perioadă la nivelul dezvoltării celorlalte ramuri ale industriei grele.

Cu toate că în primul cincinal s-a realizat o creștere importantă a producției industriei chimice, totuși ea nu s-a dezvoltat la nivelul nevoilor industriei și agriculturii și nici la imensele posibilități pe care le oferă resursele mari de materii prime existente în țara noastră.

Experiența acumulată în industria chimică în cursul primului cincinal a creat premise favorabile unui puternic avînt al chimiei în anii celui de-al doilea cincinal.

Industria chimică devine o ramură importantă a industriei grele

La Congresul al II-lea al P.M.R., s-a subliniat faptul că în țara noastră au fost create, în anii puterii populare, toate condițiile necesare pentru ca, pe baza materiilor prime existente, să se dezvolte o puternică industrie chimică.

Directivele Congresului al II-lea al P.M.R. cu privire la dezvoltarea industriei chimice în anii 1956—1960 prevăd o creștere a acestei ramuri principale, de 2,5—3 ori, din 1955 pînă în 1960 ; mai prevăd sporirea producției de clorosodice de 4 ori, de clor de 4,5—5 ori, acid sulfuric de 2,3 ori, îngrășăminte chimice de 4,2 ori. De asemenea, directivele mai prevăd realizarea unei capacități de producție de 16 000—17 000 t mase plastice, fire și fibre sintetice.

Au trecut aproape patru ani de muncă pentru punerea în practică a acestor directive și realizările de pînă acum și cele în curs ne îndreptățesc să credem că sarcinile trasate de partidul nostru vor fi duse la bun sfîrșit.

În anii care au urmat Congresului al II-lea al P.M.R., guvernul a acordat, prin planurile anuale, mijloacele necesare pentru înfăptuirea directivelor. Investițiile acordate industriei chimice în anii 1958—1959 sînt de peste două ori mai mari decît investițiile anului 1955, iar dinamica investițiilor pentru anii următori va continua să crească.

Chimicalele produse de tînăra noastră industrie au început să aibă căutare tot mai mare. Astfel, în 1957, cînd în industria chimică mondială se cunoşteau 10 000 de produse industriale uzuale, industria noastră chimică a ajuns să fabrice 2 800 sortimente, această cifră tinzînd să ajungă la 5 500 la sfîrşitul celui de-al doilea cincinal.

Lucrările Plenarei C.C. al P.M.R. din noiembrie 1958 au scos în evidenţă rolul hotărîtor al industriei chimice în economia noastră naţională, au constituit o puternică confirmare a marilor succese realizate de acest sector şi au deschis măreţe perspective de dezvoltare industriei chimice pentru viitor.

În expunerea tovarăşului Gh. Gheorghiu-Dej, la această plenară, s-a scos în evidenţă faptul că sarcinile trasate de Congresul al II-lea al P.M.R., în domeniul creşterii în ritm accelerat a producţiei industriei chimice, vor fi îndeplinite. Producţia industriei chimice a crescut în anii regimului democrat-popular de opt ori faţă de nivelul anului 1938. În cadrul acestei industrii, s-au creat o serie de noi ramuri : producţia de îngrăşăminte chimice, de fire şi fibre sintetice, mase plastice, medicamente de sinteză ş. a.

Plenara a subliniat sprijinul neprecupeţit şi multilateral acordat de Uniunea Sovietică dezvoltării economiei noastre naţionale, în baza acordului economic încheiat în decembrie 1956. Astfel, U.R.S.S. ne-a acordat credite importante în instalaţii şi utilaje necesare dezvoltării industriei noastre chimice.

Cea mai mare parte a utilajelor destinate marelui Combinat petrochimic de la Borzeşti, precum şi pentru noua fabrică de îngrăşăminte azotoase, cu o capacitate de 210 000 t/an şi cu posibilităţi de dublare a acestei capacităţi, ni se livrează de către U.R.S.S. pe bază de credit. Importanţa livrărilor de utilaj pentru dezvoltarea industriei chimice este ilustrată de faptul că numai pentru Combinatul de la Borzeşti primim : două instalaţii de cracare cu o capacitate anuală de 500 000 t, o fabrică de cauciuc sintetic cu o capacitate de 50 000 t/an, o secţie de fenol şi acetonă cu o capacitate de 18 000 t/an fenol şi 11 000 t/an acetonă, o fabrică de sodă caustică electrolitică de 45 000 t/an, o fabrică de clorură de polivinil de 36 000 t/an, două secţii de insecticide cu o capacitate de 1 000 t DDT şi 2 000 t hexaclоran, cît şi secţiile de fabricaţie pentru clor lichid, acid clorhidric sintetic, clorură de calciu, clorură de aluminiu, clorură de metilen, tricresilfosfat, ş. a.

Cu sprijinul Uniunii Sovietice, în cel de-al doilea cincinal, industria noastră chimică a făcut mari paşi înainte. Numai în trei ani, din 1955 pînă în 1958, s-au produs de 2,7 ori mai multe îngrăşăminte, de 6 ori mai multe produse pentru combaterea dăunătorilor, de 1,9 ori mai multe produse sodice, de 1,7 ori mai mult acid sulfuric, de 1,2 ori mai multe medicamente. În această perioadă s-au pus bazele noilor industrii de mase plastice, fire şi fibre sintetice şi produse sintetice de spălare.

În ultimul timp, au intrat în funcţiune : Fabrica de acid sulfuric şi superfosfaţi de la Năvodari, Uzina de fire şi fibre sintetice de la Săvineşti şi s-au pus bazele unei noi fabrici de fibre sintetice, secţiile de tetraclorură de carbon şi H.C.H. de la Uzinele chimice Turda, secţia de fenol din cadrul Combinatului chimic nr. 1, secţia de detergenţi de tip alchil-aril-sulfonici de la Uzina petrochimică nr. 2, secţiile de răşini sintetice de la fabricile „13 Septembrie" şi „Dr. C. Istrati", instalaţia de anhidridă ftalică de la fabrica „Solventul", instalaţia de prerafinare a cuprului de la uzinele „Gh. Gheorghiu-Dej".

Ţara noastră a pornit în această perioadă o puternică acţiune de mecanizare a exploatării stufului. Pînă în prezent s-a reuşit să se amenajeze în Deltă o suprafaţă de 6 000 ha şi se află în curs de amenajare o suprafaţă de 27 000 ha. S-au construit peste 40 km diguri, peste 60 km canale, aproape 20 ha platforme. Astăzi întreg transportul stufului se face mecanizat, iar ritmul de mecanizare a recoltării va creşte în campania viitoare pînă la 50 % din suprafeţele recoltate. La Combinatul de la Brăila s-a pus în funcţiune linia de semicelulоză cu o capacitate de 9 000 t/an.

În această perioadă, industria de medicamente şi-a sporit substanţial volumul, producţia şi sortimentul. Anul acesta începe fabricarea noilor medicamente : Clordelazin — deconectant al sistemului nervos, Previn — anticonceptional, Nervatil — liniştitor al stărilor de tensiune psihică, Glutanat de magneziu, Adipat de piperazină — vermifug, Alergan, Gerovital, Cortigen forte, B.S.T., Grepanol.

În acelaşi timp, fabricile de medicamente continuă să-şi extindă producţia. Anul acesta se va pune în funcţiune o nouă secţie la fabrica de antibiotice, care va fabrica streptomicina, aureociclina şi vitamina B_{12}. În urma perfecţionării procesului tehnologic la fabricarea penicilinei, în aceeaşi instalaţie, producţia calculată în unităţi internaţionale va creşte în anul 1959, faţă de anul 1956, cu 242,5 %. La fabrica „Terapia" vor începe lucrările de construcţie a unei noi secţii de sinteză.

Se va spori, de asemenea, şi producţia medicamentelor pentru uz veterinar. Se vor fabrica, printre altele : Asolină, pentru combaterea spirochetozei aviane, Coccidizin, pentru combaterea paraziţilor intestinali etc.

Sectorul anorganic şi al materialelor neferoase a făcut, de asemenea, serioase progrese. În cursul anului 1959 se vor realiza noi secţii de aglomerat de zinc, zgură prelucrată şi zinc rafinat la Uzina „21 Decembrie".

În sectorul exploatărilor miniere se vor extrage 5 000 t bentonită şi 2 000 t diatomită.

În industria chimică organică se vor produce, de asemenea, o serie de noi sortimente : sulfatul bazic, cerneluri de tipar şi de ofset cu uscare accelerată, lacuri fenol-formaldehidice cu întărire la rece, pentru mobilă ; o nouă masă plastică — sticla plexi —, anvelope speciale pentru echiparea tractoarelor, alcooli graşi pentru fabricarea detergenţilor, săpunuri de plumb şi cadmiu, plastifianţi necesari la prelucrarea maselor plastice şi altele.

Creşterea producţiei sortimentelor din diferite ramuri ale industriei chimice şi lărgirea gamei de produse aduc un însemnat aport economiei naţionale. Este destul să amintim că producţia de mase plastice şi răşini sintetice va creşte de la 2 000 t în 1958, la 9 500 t în 1959. Din această cantitate se vor confecţiona, pe lîngă bunuri de consum, cantităţi importante de materiale necesare în industrie, în construcţii şi în agricultură. Prin folosirea materialelor din mase plastice se vor economisi circa 8 000 t metale feroase şi neferoase, 950 t piele şi alte materiale.

Pentru viitorul apropiat, Plenara C.C. al P.M.R. din noiembrie 1958 a arătat obiectivele industriei noastre chimice. În doi-trei ani se prevede punerea în funcţiune a aproximativ opt uzine şi fabrici noi şi 28 de noi secţii, dintre care menţionăm : o fabrică de îngrăşăminte azotoase la Roznov, o nouă unitate de fibre sintetice la Săvineşti, cu o capacitate de 5 000 t/an rolan (fibre poliacrilnitrilice), la grupul industrial Borzeşti o unitate petrochimică care va produce în primă etapă 25 000 t/an cauciuc sintetic, la uzinele Govora instalaţii de produse sodice, cu o capacitate de 150 000 t/an. Aceste mari unităţi, cum şi o serie de secţii noi de fabricaţie, vor mări producţia industrială în sectorul chimic, cu peste 75 %.

În viitorii ani, industria noastră chimică va continua să dezvolte cu precădere ramura producătoare de îngrăşăminte chimice şi insecto-fungicide şi va acorda o deosebită atenţie dezvoltării unei puternice industrii petrochimice, pe linia cauciucului sintetic, a maselor plastice, a fibrelor sintetice şi a detergenţilor.

Principalele obiective ale industriei noastre chimice în viitor

Regimul democrat popular continuă să acorde cea mai mare atenție dezvoltării viitoare a industriei de îngrășăminte chimice.

În viitorul apropiat se prevede intrarea în funcțiune a însemnate unități de fabricare a îngrășămintelor chimice. În domeniul îngrășămintelor cu fosfor, dezvoltarea actualei linii de producție de la Năvodari va permite să sporească capacitatea de producție de la 125 000 t la 250 000 t/an superfosfat.

Pe baza unor mari rezerve de minereuri complexe, descoperite în Moldova, se va crea o puternică industrie de metalurgie neferoasă, care va produce și acid sulfuric. Acidul sulfuric produs va fi folosit pe loc — în regiunea respectivă — la fabricarea superfosfatului concentrat (triplu), cu aproximativ 48 % P_2O_5.

Industria îngrășămintelor cu azot va căpăta o mare dezvoltare, datorită importanței ce i se acordă și excelentei baze de materie primă ieftină și la îndemînă — gazul natural.

În afară de secția de azotat de amoniu, cu o capacitate de 100 000 t/an, de la Combinatul chimic nr. 1, și Combinatul de chimizare a metanului de la Roznov a cărui intrare în funcțiune este planificată pentru anul 1960, se mai prevăd în planul de dezvoltare încă două noi combinate de chimizare a metanului, pentru fabricarea îngrășămintelor cu azot.

Pe de altă parte, la fabrica de fire și fibre sintetice de la Săvinești, va rezulta în viitor, ca produs secundar de fabricație, o cantitate mărită de sulfat de amoniu, care va fi folosită ca îngrășămînt cu azot pentru agricultură.

La cocseria de la Hunedoara, producția de sulfat de amoniu va crește la 25 000 t/an.

Una dintre preocupările principale în domeniul industriei îngrășămintelor este aceea a lărgirii sortimentelor. Folosirea pe scară largă a unor îngrășăminte ca: ureea, nitrofosul și sulfatul de amoniu, va fi posibilă într-un viitor apropiat. Se va insista, de asemenea, în studierea și experimentarea azotatului de amoniu neutralizat cu dolomită — un îngrășămînt foarte eficace pentru solurile ușor nisipoase și nisipoase-lutoase, care au nevoie de magneziu ca îngrășămînt.

Se va acorda importanța cuvenită îngrășămintelor lichide care pun mai ușor la dispoziția culturilor elementele nutritive, conțin o proporție mai mare de azot, în comparație cu alte tipuri de îngrășăminte azotoase, și prezintă avantajul că pot fi împrăștiate pe terenurile agricole cu mijloace mecanizate. Investițiile pentru o fabrică de îngrășăminte lichide sînt de circa trei ori mai mici decît cele pentru o fabrică de îngrășăminte solide de aceeași capacitate.

Perspectivele dezvoltării unei puternice industrii petrochimice

Pentru R.P.R., care dispune de însemnate cantități de țiței și gaze naturale, chimizarea acestora reprezintă o necesitate imediată pentru obținerea unor produse chimice de valoare: cauciuc sintetic, mase plastice, fibre sintetice, detergenți, medicamente, ș. a.

Pentru traducerea în viață a Directivelor Congresului al II-lea al P.M.R., s-au extins resursele pentru extracția țițeiului și s-au luat măsuri pentru prelucrarea lui în instalații moderne, în așa fel încît toate derivatele să fie valorificate prin chimizare. Tocmai în acest scop, la principalele schele petrolifere au început să se introducă: dezbenzinarea gazelor de sondă în instalații moderne pentru separarea gazolinei, instalații de cracare și reformare catalitică, instalații pentru absorbția și separarea gazelor, instalații de piroliză pentru producerea olefinelor.

În expunerea făcută la Plenara din 28 noiembrie 1958, tovarășul Gh. Gheorghiu-Dej scoate în evidență faptul că tînăra noastră industrie chimică a pășit cu hotărîre pe calea punerii bazelor unei puternice industrii petrochimice: *„Întreprinderea cea mai mare a industriei noastre chimice, Combinatul Borzești, cu construcțiile sale ridicate pe o distanță de 5 km, se conturează de pe acum în întreaga sa măreție. Aici va lucra un mare număr de muncitori, pentru care s-a construit orașul nou de la Onești. Combinatul va prelucra o parte din rezervele de țiței de pe Valea Trotușului în produse petroliere și petrochimice de mare valoare economică. El este deservit de o centrală electrică de termoficare, cu o putere de 75 000 kW, care va ajunge pînă la 1965 la 225 000 kW".*

Acest mare combinat, construit cu ajutorul Uniunii Sovietice, va folosi drept materie primă gazele petrolifere de cracare (butan-butilene, propilenă și etilenă). Valoarea producției totale a combinatului de la Borzești va fi de circa 2,6 miliarde lei anual, ceea ce ilustrează din plin marele aport pe care îl va aduce petrochimia dezvoltării economiei noastre naționale.

Petrochimia se va dezvolta în viitor în țara noastră și prin chimizarea gazelor de cracare, reformare și pirogenare. Scopul cracării termice sau catalitice este obținerea unei cantități cît mai mari de benzină, pe lîngă care rezultă și gaze mai mult sau mai puțin bogate în olefine. La capacitățile mari de prelucrare a instalațiilor de cracare din rafinăriile de petrol, gazele de cracare rezultate constituie o importantă sursă pentru olefinele gazoase și, în special, pentru obținerea directă sau prin pirogenare a etilenei, propilenei și butilenei.

Etilena separată din gazele de rafinării va servi în primul rînd pentru fabricarea polietilenei, pe care o vom realiza după cele trei metode cunoscute astăzi: la presiune înaltă, la presiune medie și la presiune joasă. Din gazele de la instalațiile de reformare catalitică se va separa etil-benzenul care va fi folosit ca materie primă la realizarea polistirenului — masă plastică cu multiple întrebuințări.

Instalația de oxid de etilenă va fi realizată pe baza hidratării directe, iar din oxid de etilenă se vor fabrica etilenglicol și produși clorurați ai etilenei, îndeosebi dicloretan și clorură de etil.

Plecînd de la etilenă se vor mai obține și alte produse de sinteză organică grea ca: alcool etilic, tetraetilatul de plumb ș. a.

Fracțiunea (C_3) propan-propilenă care se găsește în proporția cea mai mare în gazele de cracare va fi folosită în întregime, atît pe linia fabricării polipropilenei — masă plastică cu calități superioare — cît și pentru fabricarea alcoolului izopropilic.

De asemenea, propilena va fi folosită pentru producerea hidroperoxidului de cumen, din care se obține fenolul și acetona.

Această tehnologie este prevăzută să se realizeze la Combinatul de cauciuc sintetic și produse chimice din Borzești.

Tetramerul propilenei va fi realizat în vederea fabricării detergenților.

Propilena va fi folosită, de asemenea, în sinteza oxo, în vederea obținerii alcoolilor necesari pentru industria plastifianților și a detergenților.

Fracția butan-butilenă din gazele petrolifere va fi, de asemenea, larg folosită.

N-butanul și *n*-butilenele vor fi folosite la fabricarea butadienei pentru cauciucuri sintetice, iar izobutilenele rezultate vor servi pentru realizarea instalației de butil-cauciuc.

La instalația petrochimică nr. 2 a fost realizat alcoolul butilic secundar, din care se obține prin dehidrogenare catalitică metil-etil-cetona (M.E.C.), solvent de mare eficacitate pentru deparafinarea uleiurilor.

Chimia pentanilor a căpătat o importanță deosebită, în special de cînd izopentanul este folosit ca materie primă pentru realizarea izoprenului. Datorită calităților cauciucului sintetic poliizoprenic, care se apropie mult de cauciucul natural, se prevede o dezvoltare importantă, în viitor, a acestei fabricații.

De asemenea, pentanii sînt importanți pentru fabricarea ciclopentadienei, intermediar de bază pentru fabricarea unor insecticide clorurate, de mare eficacitate.

Pentanii sînt utilizați pentru fabricarea alcoolului amilic, utilizat foarte mult în industria lacurilor.

Trebuie, de asemenea, menționată utilizarea largă pe care au luat-o nitroparafinele ca solvenți superiori și combustibili speciali.

Ciclohexanul existent în fracția de benzină ușoară este, în momentul de față, materia primă cea mai ieftină pentru fabricarea poliamidelor și a acidului adipic. Metilciclopentanul este transformat, de asemenea, în ciclohexan și în felul acesta se asigură, din fracții ușoare de benzine, o materie primă deosebit de valoroasă pentru industria firelor și fibrelor sintetice.

Institutul PETROCHIM experimentează, într-o instalație industrială, extracția ciclohexanului din fracții de benzine etilate dezaromatizate, precum și oxidarea metilciclopentanului la ciclohexan, în vederea obținerii ciclohexanonei.

Prin construirea instalației de reformare catalitică și a instalațiilor de separare a aromatelor, benzinele capătă o importanță foarte mare pentru petrochimie.

Din instalațiile în curs de proiectare și care vor intra în funcțiune în următorii doi-trei ani, se vor obține cantități importante de benzen, toluen și xileni.

Se vor construi, de asemenea, instalații pentru separarea xilenilor ; se va obține mai întîi etil-benzenul, apoi meta- și paraxilenul, în vederea fabricării acizilor tereftalici pentru industria fibrelor și rășinilor sintetice, iar ortoxilenul va fi folosit în vederea obținerii anhidridei ftalice.

O importanță deosebită o capătă produsele petrolifere în vederea obținerii detergenților.

Astfel, pornind de la o fracțiune bogată în olefine și aromate, Institutul de Cercetări Chimice din București — ICECHIM — a pus la punct un procedeu valoros de obținere a doi detergenți de tip alchil-arilsulfonic și alchilsulfat. Instalația a fost pusă în funcțiune la Uzina petrochimică nr. 2, cu bune rezultate.

Pornind de la un deșeu ce rezultă la fabricarea izooctanului, Fabrica Chimică „Timișoara" a pus în funcțiune o instalație de detergenți de tip alchil-laril-sulfonic.

La uzina „Sin" s-au obținut, într-o instalație pilot, alcooli grași superiori din fracția de lampant.

Întreaga industrie a detergenților sintetici se va realiza în țara noastră pe baza produselor petrolifere.

Datorită lucrărilor realizate la institutul ICECHIM, în momentul de față parafina petroliferă este prelucrată în instalațiile de oxidare de la uzina „Sin".

În instalația de oxidare a parafinelor, s-au obținut diverse fracțiuni care sînt folosite în fabricarea săpunului, a detergenților și a plastifianților. Din leșiile reziduale ce rezultă la prelucrarea țițeiului Uzina petrochimică nr. 2 extrage acizi naftenici și naftenați metalici, care au o întrebuințare largă în industria chimică.

Cu această înșiruire de produse, încă nu s-au epuizat posibilitățile industriei petrochimice. În momentul de față, se fabrică în industria petrochimică mondială peste 3 000 de produse. Petrochimia are condiții favorabile să se dezvolte mai repede în țara noastră.

Este în general cunoscut faptul că gazul natural reprezintă cea mai ieftină sursă pentru fabricarea maselor plastice, a firelor și fibrelor sintetice și a îngrășămintelor azotoase, costul extracției lui fiind de circa opt ori mai scăzut decît extracția țițeiului.

Subsolul țării noastre pune la dispoziția industriei mari zăcăminte de gaz natural. Producția a crescut și crește an de an, iar puritatea gazului nostru natural permite chimizarea lui în condiții optime.

În anii regimului democrat popular s-au creat noi ramuri ale industriei chimice organice, pornind de la gaz natural: amoniac, azotat de amoniu, uree, formaldehidă, acetilenă-acetaldehidă, acid acetic ș.a.

Marile combinate de îngrășăminte azotoase vor valorifica importante cantități de gaz natural și vor contribui din plin la acoperirea necesarului intern și la crearea disponibilului pentru export.

O mare importanță are gazul natural pentru dezvoltarea industriei acetilenei, din care se poate fabrica o gamă impresionantă de produse chimice. În următorii ani sînt prevăzute să se construiască încă trei mari unități de acetilenă. Tot din gaz natural, prin clorurare, se produc, începînd din anul acesta, la Uzinele chimice din Turda, cantități însemnate de tetraclorură de carbon, solvent neinflamabil de cea mai bună calitate.

Obținerea acidului cianhidric direct din gaz natural deschide larg posibilitatea fabricării maselor plastice de tipul metacrilatului de metil și a fibrelor sintetice poliacrilnitrilice. În anul viitor, va intra în producție o unitate semi-industrială de rolan la Săvinești, care va produce fibre poliacrilnitrilice, înlocuitoare de lînă.

Folosind resursele ce ne stau la dispoziție, îndeosebi gazul natural, gazele de sondă, gazele de cracare și produsele petrolifere — cu sprijinul Uniunii Sovietice și al celorlalte țări socialiste — industria noastră chimică va fi în măsură să realizeze, într-un viitor apropiat, întreaga gamă de produse sintetice cunoscute în tehnica mondială. Vom pune astfel la îndemîna oamenilor muncii tot mai multe, tot mai bune și tot mai variate bunuri de larg consum.

* * *

În expunerea făcută la Plenara C.C. al P.M.R. din noiembrie 1958, tovarășul Gh. Gheorghiu-Dej a spus : *„Ținînd seama de însemnătatea pe care o au noile fabrici și uzine chimice pentru dezvoltarea economică a țării și pentru ridicarea nivelului de viață a populației, Ministerului Industriei Petrolului și Chimiei, cadrelor sale de conducere, le revine sarcina de mare răspundere de a asigura intrarea cît mai grabnică a acestora în*

funcțiune, preocupîndu-se în același timp de pregătirea temeinică și din vreme a cadrelor necesare, încît în timpul cel mai scurt, noile instalații să lucreze cu întreaga lor capacitate și să dea produse ieftine și de bună calitate".

Succeselor obținute pe linia dezvoltării industriei chimice, partidul și guvernul le răspund prin deosebita grijă pentru ridicarea continuă a nivelului de trai al muncitorilor, tehnicienilor și inginerilor din acest sector.

În anii puterii populare au răsărit pe harta patriei noastre orașul chimiștilor Victoria și orașul petrochimiștilor Onești.

De la 23 August 1944 pînă la 1 Mai 1959, puterea populară a construit și dat în folosință pentru sectorul industriei de petrol și chimice : 6 327 apartamente, totalizînd o suprafață locuibilă de 305 071 m², 33 297 locuri în cămine și dormitoare comune, cu o suprafață de 171 316 m², 167 spitale, policlinici, dispensare, puncte sanitare și sanatorii de noapte, cu un număr de 1 700 paturi, 165 cantine, 45 creșe și grădinițe de copii, precum și săli de spectacole, cluburi, rețele de radioamplificare, stadioane sportive etc.

Astăzi, un număr de 40 000 muncitori din industria de petrol și chimie au asigurate condiții bune de cazare în dormitoare și cămine muncitorești.

Numai în primele luni ale anului 1959 s-au dat în folosință petroliștilor și chimiștilor peste 170 de apartamente în blocurile de locuințe muncitorești — cu o suprafață de peste 5 000 m².

Din sumele alocate pentru locuințe individuale s-au construit anul acesta peste 300 locuințe și se află în construcție alte 400.

În anul 1958, s-a aplicat sistemul îmbunătățit de salarizare, care a sporit față de 1955 ponderea cîștigului mediu al salariului tarifar, cu 30 % în industria chimică.

Datorită noilor condiții de tehnica securității și protecția muncii, numărul accidentelor de muncă a scăzut simțitor. Pentru protecția muncii s-a cheltuit între anii 1955—1957, în sectorul petrol și chimie, 45 000 000 lei.

În ultimii ani, zeci de mii de muncitori și copiii acestora și-au petrecut concediul de odihnă în stațiunile balneo-climaterice de pe litoralul mării și de la munte.

***

Cei 15 ani care au trecut de la eliberarea țării de sub dictatura fascistă antonesciană și jugul imperialismului hitlerist au fost bogați în evenimente.

Țara noastră a făcut o cotitură istorică doborînd pentru totdeauna regimul burghezo-moșieresc.

Au fost desființate clasele exploatatoare— moșierimea, capitaliștii — și, în baza ultimelor măsuri, va fi lichidată definitiv ultima clasă exploatatoare care a existat la noi — chiaburimea.

Politica de industrializare a țării sub îndrumarea Partidului Muncitoresc Romîn a permis, într-o perioadă scurtă, ca țara noastră, care a avut în trecut o economie înapoiată, să se transforme într-o țară cu o industrie puternică și o agricultură în plină dezvoltare.

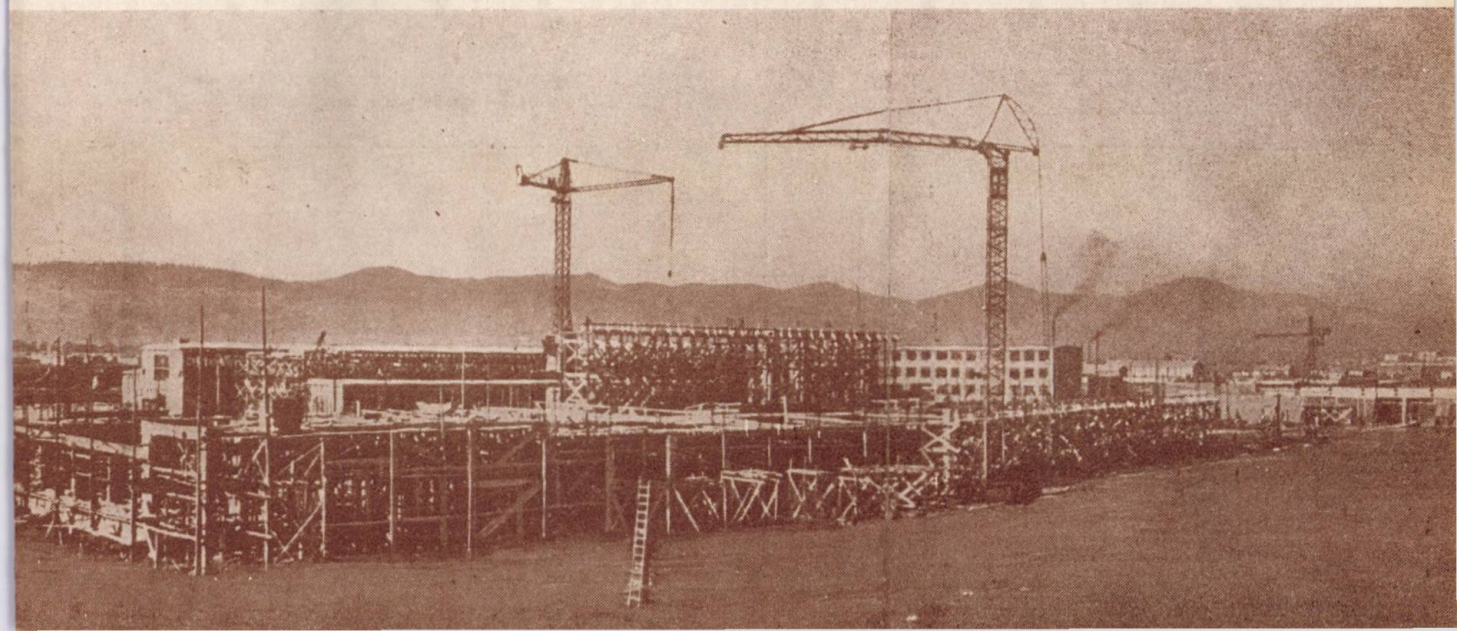
În marea operă de industrializare socialistă, un rol hotărîtor îl joacă dezvoltarea industriei grele.

Printre ramurile principale ale industriei grele este și industria chimică. De aici, răspunderea deosebit de mare pe care o au toți lucrătorii care lucrează în industria chimică pentru realizarea și depășirea sarcinilor stabilite de către partid.

Chimiștii epocii noastre, epoca construcției socialiste, au fericirea să poată realiza această mare industrie pe care au visat-o cei mai buni savanți și patrioți ai țării noastre, dar au în același timp marea răspundere de a realiza o industrie la nivelul tehnicii celei mai înaintate, cu o productivitate ridicată și produse de calitate superioară, la prețuri cît mai scăzute.

Industria chimică este în măsură să dea un sprijin deosebit de important pentru dezvoltarea tuturor celorlalte ramuri ale industriei grele și, îndeosebi, pentru construcția de mașini ; să asigure materiale sintetice de o înaltă valoare calitativă pentru industria bunurilor de consum ; să pună la dispoziția agriculturii îngrășăminte minerale și produse pentru combaterea dăunătorilor în vederea obținerii unor recolte bogate ; să asigure gama largă de medicamente necesare sănătății poporului ; să pună la dispoziția presei și editurilor noastre cantități mai mari de hîrtie și cerneluri ; să aducă contribuția sa la realizarea bazei tehnico-materiale a construcției socialiste în țara noastră.

Uzina Borzești — Vedere panoramică.



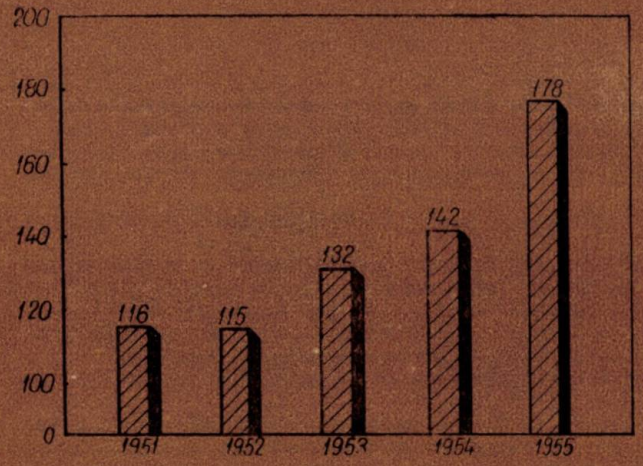


Fig. 1. Creşterea producţiei de acid sulfuric în anii primului plan cincinal (1950 = 100).

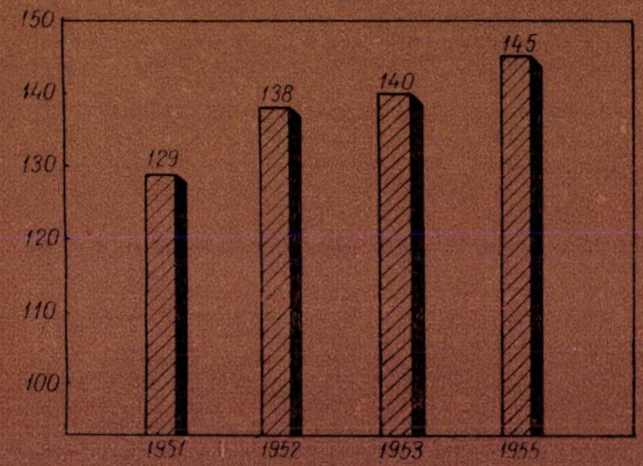


Fig. 2. Creşterea producţiei de carbonat de sodiu în anii primului plan cincinal (1950 = 100).

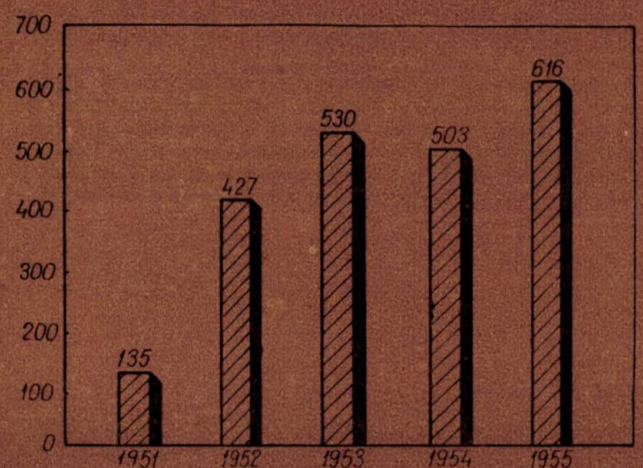


Fig. 3. Creşterea producţiei de pietre de polizor în anii primului plan cincinal (1950 = 100).

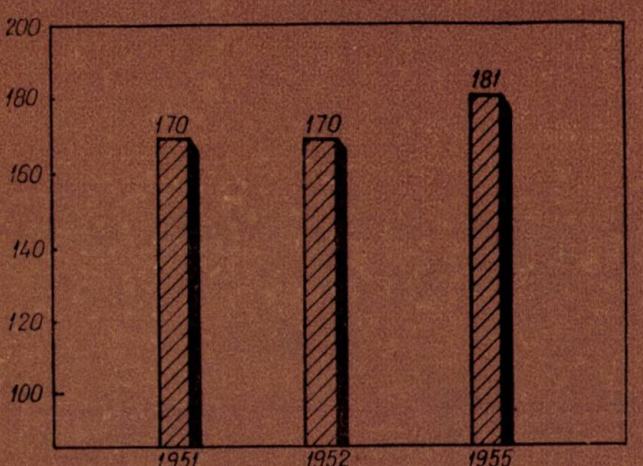


Fig. 4. Creşterea producţiei de carbid în anii primului plan

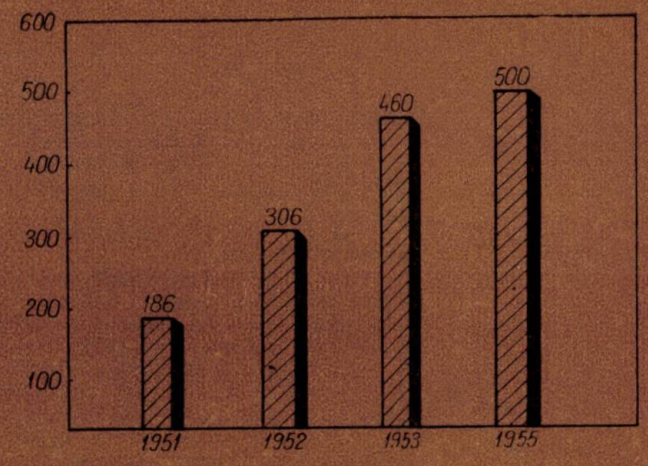


Fig. 5. Creşterea producţiei de negru de fum în anii primului plan cincinal (1950 = 100).

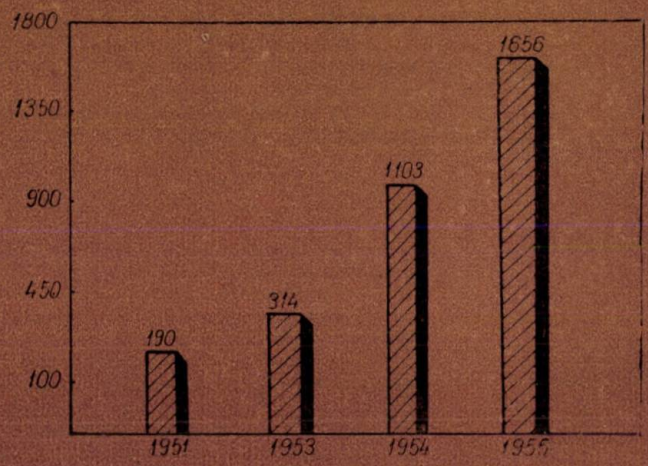


Fig. 6. Creşterea producţiei de îngrăşăminte chimice în anii primului plan cincinal (1950 = 100).

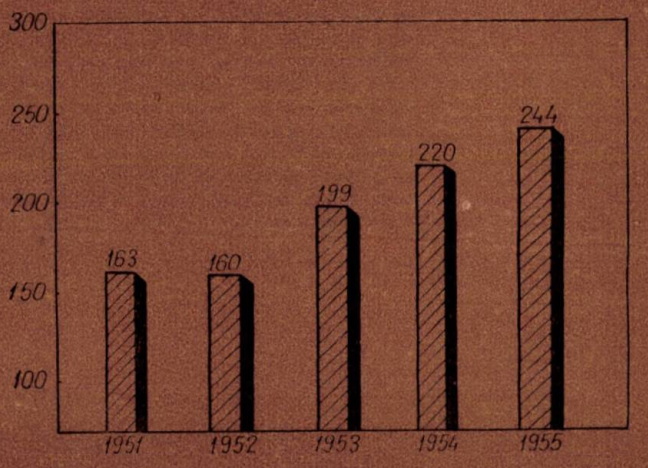


Fig. 7. Creşterea producţiei de coloranţi organici de sinteză în anii primului plan cincinal (1950 = 100).

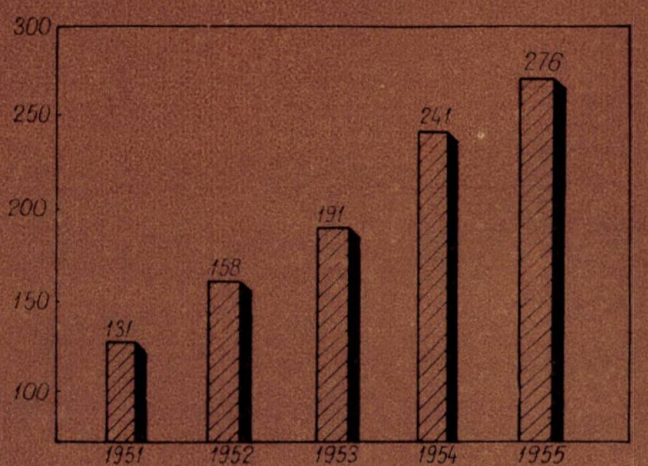


Fig. 8. Creşterea producţiei de anvelope în anii primului plan

COLABORAREA DE NEZDRUNCINAT A ŢĂRILOR SOCIALISTE

Ing. I. Deleanu
Secretar general al Ministerului Industriei Petrolului şi Chimiei

Unul dintre cele mai importante evenimente istorice după cel de-al doilea război mondial a fost constituirea sistemului mondial al socialismului.

Instaurarea regimului democrat-popular în ţările care au scuturat jugul exploatării capitaliste din Europa a pus sarcini de o deosebită importanţă în domeniul organizării şi construcţiei socialiste a economiei din fiecare ţară în parte şi al relaţiilor noi care urmau să se stabilească între ţările socialiste.

Aceste obiective importante cereau şi forme organizatorice noi, care să răspundă sarcinilor mari ce se puneau în faţa ţărilor care s-au rupt din sistemul mondial capitalist.

Colaborarea economică bazată pe ajutorul reciproc, frăţesc între ţările de democraţie populară constituie un mijloc important în procesul de industrializare socialistă a acestor ţări.

Relaţiile economice dintre ţările socialiste reprezintă un nou tip de legături internaţionale, care au la bază faptul că toate aceste ţări construiesc o nouă orînduire socială avînd ca fundament învăţătura marxist-leninistă şi experienţa de importanţă istorică mondială a Partidului Comunist al Uniunii Sovietice în domeniul construcţiei socialiste. În toate aceste ţări, partidele comuniste şi muncitoreşti se conduc, în stabilirea relaţiilor între statele socialiste, pe principiul internaţionalismului proletar.

În aceste împrejurări politice, în condiţiile revoluţiei victorioase a forţelor comuniste şi muncitoreşti, conduse de partide marxist-leniniste, s-a creat — în anul 1949 — Consiliul de ajutor Economic Reciproc (CAER), organizaţie economică internaţională a statelor socialiste suverane, egale în drepturi, de la a cărui înfiinţare s-au împlinit anul acesta zece ani.

În acest deceniu, CAER s-a dovedit unul dintre cele mai importante instrumente ale dezvoltării şi adîncirii colaborării economice frăţeşti între statele socialiste care-l alcătuiesc — U.R.S.S., R. P. Albania, R. P. Bulgaria, R. Cehoslovacă, R. D. Germană, R. P. Polonă, R. P. Romînă, R. P. Ungară — la lucrările lui participînd activ şi ţările socialiste din Asia, R. P. Chineză, R. P. D. Coreeană, R. P. Mongolă şi R. D. Vietnam.

Pînă la crearea Consiliului de Ajutor Economic Reciproc, colaborarea economică între ţările socialiste s-a desfăşurat pe bază de acorduri bilaterale. Prin înfiinţarea CAER, s-au creat însă posibilităţi de dezvoltare a colaborării economice multilaterale, de organizare a acestora în forme tot mai înalte, corespunzătoare rezultatelor obţinute în ţările socialiste, de sistemul mondial socialist.

În primii ani de la înfiinţarea sa, activitatea CAER s-a desfăşurat, mai ales, în direcţia dezvoltării colaborării în domeniul comerţului exterior, ceea ce a contribuit la creşterea cu de 2,5 ori — din 1950 pînă în 1958 — a volumului schimburilor de mărfuri ale ţărilor participante. Lărgind colaborarea dintre ele pe linia comerţului exterior, ţările socialiste au zădărnicit planurile cercurilor reacţiunii internaţionale de a le înăbuşi dezvoltarea prin măsurile de discriminare în relaţiile comerciale, iar politica blocadei s-a întors împotriva iniţiatorilor ei.

Uniunea Sovietică a fost pilonul organizării şi activităţii Consiliului de Ajutor Economic Reciproc. Avînd cea mai mare experienţă în construcţia socialistă, o bază tehnico-materială puternică, animată de un înalt simţ internaţionalist, Uniunea Sovietică a luminat şi călăuzit primii paşi ai acestei noi organizaţii internaţionale, care îşi asuma o mare răspundere istorică.

Uniunea Sovietică a acordat ţărilor de democraţie populară un important ajutor în industrializarea lor socialistă, în dezvoltarea economiei lor naţionale. Un aspect al acestui ajutor îl constituie livrările de utilaje şi instalaţii complete pentru întreprinderi. Între 1950 şi 1957, exportul de maşini şi utilaje din U.R.S.S. către celelalte ţări socialiste a crescut de 2,7 ori. R. P. Poloniei, de pildă, îi furnizează utilaj complet şi ajută în construirea a 72 mari întreprinderi din industria extractivă, metalurgică, chimică, energetică şi altele.

Tot cu ajutorul U.R.S.S., în R. P. Chineză se construiesc mai mult de 200 de întreprinderi mari, aparţinînd diferitelor ramuri ale industriei grele.

În dezvoltarea economică a ţărilor membre ale CAER un rol important îl are într-ajutorarea lor pe linia creditelor şi, mai ales, sprijinul pe care îl primesc din partea U.R.S.S. prin credite pe termen lung, cu o dobîndă scăzută, deci în condiţii cît se poate de avantajoase. Suma creditelor acordate de U.R.S.S. în anii de după război se cifrează la 28 miliarde ruble, din care cea mai mare parte pentru plata utilajului şi a maşinilor.

O mare importanţă pentru accelerarea progresului tehnic al ţărilor socialiste o prezintă colaborarea lor pe tărîm tehnico-ştiinţific.

Necesitatea de a construi economia socialistă, în fiecare ţară în parte, la nivelul tehnicii celei mai înaintate, de a realiza o cît mai bună folosire a cuceririlor ştiinţei şi tehnicii din sistemul mondial al socialismului, a dus la constituirea unor comisii mixte de colaborare tehnico-ştiinţifică. Activitatea acestor comisii a fost deosebit de rodnică şi a contribuit în mare măsură la introducerea în industrie a celor mai noi cuceriri ştiinţifice şi tehnice.

Pentru a demonstra cît de largă a fost activitatea în domeniul colaborării tehnico-ştiinţifice, este suficient să arătăm că Uniunea Sovietică a predat, în această perioadă, celorlalte ţări socialiste un număr de aproape 6 000 de brevete şi procese tehnologice, primind — la rîndul ei — din partea acestora 2 000 de brevete şi procese tehnologice.

Republica Populară Romînă a primit în acest timp 1 666 documentaţii tehnice şi a predat ţărilor prietene 1 202 documentaţii tehnice; 2 042 specialişti romîni au fost trimişi în străinătate pentru a se documenta asupra unor procese tehnologice, ţara noastră primind — la rîndul ei — vizita a circa 1 402 specialişti străini. În trecut, ţările slab dezvoltate nu aveau posibilitatea de a achiziţiona brevete şi procese tehnologice străine, întrucît fie că nu erau în măsură să le primească din partea trusturilor capitaliste, care exercitau un monopol al fabricaţiei multora dintre produsele industriale, fie că sumele cerute erau atît de mari şi condiţiile economice şi politice atît de grele, încît achiziţionarea acestor brevete era absolut imposibilă.

Astăzi, schimburile de brevete şi procese tehnologice între ţările socialiste se fac în mod curent, fără plată, în felul acesta asigurîndu-se toate condiţiile pentru introducerea în economia naţională a tuturor ţărilor socialiste, a celor mai noi cuceriri ale ştiinţei şi tehnicii.

Schimburile de experienţă care s-au realizat pe baza colaborării tehnico-ştiinţifice, prin primirea şi trimiterea de specialişti în vederea însuşirii unor noi procese de fabricaţie, sau prin legăturile care s-au realizat în ultimii ani, mai ales, între institutele de cercetări ştiinţifice şi tehnice şi institutele de proiectări din diferite ţări ale lagărului socialist, au permis ca, în mod operativ, cele mai noi cuceriri ale cercetării şi proiectării să fie introduse în practica industrială.

Ţările socialiste se ajută şi în formarea de cadre necesare în toate domeniile construcţiei socialiste. Astfel, în U.R.S.S. — ţara socialistă cu cea mai bogată experienţă tehnico-ştiinţifică — studiază aproximativ 14 000 de studenţi şi aspiranţi din ţările de democraţie populară. R.P.R. găzduieşte, de

asemenea, pentru studii, numeroşi studenţi din ţările socialiste surori.

În decursul unui deceniu, Consiliul de Ajutor Economic Reciproc şi-a îmbunătăţit formele de activitate şi, totodată, şi-a lărgit sfera, cuprinzînd diverse ramuri ale industriei, agriculturii şi transporturilor. El s-a dovedit a fi un sprijin preţios pentru diferitele ţări socialiste, în dezvoltarea lor pe calea progresului.

„Unul dintre cele mai remarcabile rezultate ale colaborării economice socialiste — a spus tovarăşul Gh. Gheorghiu-Dej — *constă în aceea că ţările democrat-populare, întemeindu-se pe resursele interne şi pe ajutorul economic reciproc dintre ţările lagărului socialist şi, în primul rînd pe acela al Uniunii Sovietice, rezolvă cu succes problema complexă şi de cea mai mare importanţă pentru dezvoltarea lor economică — industrializarea"*. Tocmai datorită liniei generale de dezvoltare industrială, bazată pe relaţiile de colaborare socialistă, chiar şi acele ţări care au pornit de la un nivel economic scăzut, se transformă rapid în ţări cu o industrie dezvoltată. În prezent, producţia de mijloace de producţie reprezintă între o jumătate şi două treimi din producţia industrială a ţărilor de democraţie populară. Ţările participante la CAER, deşi cuprind doar cam a noua parte a populaţiei globului, au produs — încă din anul 1957 — 19% din producţia mondială de tractoare, 68% din producţia de combine cerealiere, 22% din producţia de vagoane marfă, 27% din producţia de maşini-unelte pentru aşchierea metalelor etc.

Superioritatea sistemului socialist, avantajele relaţiilor de colaborare tovărăşească între ţările socialiste îşi găsesc în mod grăitor expresia în ritmul rapid de dezvoltare a economiei, lege generală a socialismului. Faţă de 1937, în 1958 producţia industrială a ţărilor participante la CAER a crescut, în medie, de cinci ori, iar a ţărilor capitaliste mai puţin de două ori. Ritmul mediu anual de creştere a industriei constructoare de maşini a fost între anii 1950—1956, în ţările participante la CAER, de 15—23%, iar în Anglia de 4,5% şi S.U.A. de 6,7%.

Datorită eforturilor constructive ale popoarelor lor, datorită colaborării şi ajutorului reciproc dintre ele, ţările de democraţie populară au dobîndit succese hotărîtoare în construirea socialismului. Într-un timp relativ scurt, pe baza industrializării lor socialiste, Polonia, Ungaria, Romînia, au devenit ţări cu o industrie grea în continuă dezvoltare. Bulgaria, ţară care a pornit construirea socialismului de la un nivel economic scăzut, a reuşit ca, cu ajutorul ţărilor frăţeşti, să sporească în 1958 producţia industrială de aproximativ nouă ori faţă de 1937. Au continuat să se dezvolte ţările de democraţie populară cu un nivel economic mai înalt. Faţă de nivelul antebelic, producţia industrială a sporit, în 1958, în Cehoslovacia de 3,3 ori, în R. D. Germană de peste 2,5 ori. Mari progrese pe calea industrializării a dobîndit R. P. Chineză, care a realizat un adevărat salt în dezvoltarea economică, sporind producţia sa industrială de aproximativ zece ori din 1950 pînă în 1958.

Pe baza rezultatelor obţinute de ţările socialiste în întărirea lor economică, a dezvoltării relaţiilor de colaborare dintre ele, a experienţei dobîndite în organizarea acestor relaţii a devenit posibilă trecerea la forme tot mai înalte de colaborare economică, cum este coordonarea planurilor de dezvoltare a economiei naţionale. CAER nu elaborează planuri unice, ci doar ajută ţările socialiste să-şi coordoneze planurile economice, pe care fiecare din ele le elaborează în mod de sine stătător.

O însemnătate deosebită a avut-o în această privinţă Consfătuirea reprezentanţilor partidelor comuniste şi muncitoreşti din ţările socialiste, care s-a ţinut la Moscova în anul 1958.

Examinînd problemele dezvoltării colaborării economice în ţările socialiste, Consfătuirea a elaborat indicaţii către CAER privind înfăptuirea consecventă a diviziunii internaţionale socialiste a muncii, adîncirea specializării şi cooperării producţiei în ramurile interdependente ale economiei naţionale a ţărilor membre ale CAER, în vederea dezvoltării forţelor de producţie ale fiecărei ţări şi a tuturor ţărilor lagărului socialist, în ansamblu.

Ţările socialiste au păşit la înfăptuirea acestor sarcini. Astfel, la sesiunea CAER din decembrie 1958, au fost adoptate hotărîri cu privire la dezvoltarea şi totodată specializarea şi cooperarea producţiei de mase plastice, fibre sintetice, cauciuc sintetic şi îngrăşăminte minerale, pînă în anul 1965.

Folosirea avantajelor diviziunii internaţionale socialiste a muncii facilitează cu mult sarcina dezvoltării accelerate a industriei chimice. Se ştie că peste 2/3 din rezervele mondiale de săruri de potasiu revin U.R.S.S. şi R.D.G. Fireşte că aceste două ţări aprovizionează în general, cu îngrăşăminte potasice întregul lagăr socialist. În privinţa materiilor prime conţinînd fosfor, această funcţie este îndeplinită exclusiv de U.R.S.S., pe teritoriul căreia se află peste 1/3 din zăcămintele mondiale de fosfor.

Necesităţile sistemului mondial al socialismului în ce priveşte sulful, pot fi satisfăcute complet de U.R.S.S. şi Polonia, care dispun de cele mai mari zăcăminte de sulf din lume. Pentru valorificarea zăcămintelor de sulf din Polonia vor fi necesare investiţii capitale de peste două miliarde zloţi, efectuate parţial cu ajutorul Cehoslovaciei, care a acordat un credit de 100 milioane ruble în acest scop.

Pe baza rezervelor de gaze naturale şi ţiţei existente, Republica Populară Romînă construieşte un complex întreg de întreprinderi petrochimice, printre care producţia de cauciuc sintetic va avea o importanţă deosebită pentru celelalte ţări socialiste. Republica Populară Romînă va putea, de asemenea, aduce o contribuţie serioasă la accelerarea dezvoltării industriei chimice în ţările vecine, livrîndu-le produse chimice intermediare.

Pentru fabricarea unor produse chimice de bază (clor, îngrăşăminte azotoase, amoniac, carbură de calciu) în mod practic există pretutindeni materii prime şi problema constă numai în sursele de energie. În cadrul lagărului socialist, surse inepuizabile de energie ieftină există în U.R.S.S. precum şi în China. De aici rezultă o astfel de orientare de perspectivă în specializarea şi cooperarea industriei chimice, în care întreprinderile chimice cu cel mai mare consum de energie (întreprinderile extractive, uzinele electrochimice ş. a.) să fie create în general unde energia este mai ieftină, iar fabricarea produselor chimice finite să se dezvolte acolo unde există forţă de muncă calificată, experienţă tehnică necesară şi centre de cercetări cu un nivel înalt.

În prezent, ţările socialiste acordă o mare atenţie cooperării eforturilor lor pentru lărgirea rapidă, cu cel mai mic consum de fonduri, a producţiei de materiale plastice şi fibre chimice.

În R.D. Germană, unde există condiţii tehnico-economice deosebit de favorabile şi o mare experienţă, se lărgesc capacităţile de producţie pentru fabricarea clorurii de polivinil şi a altor mase plastice. Pentru ca R. D. Germană să poată înfăptui investiţii mari în această producţie şi în alte producţii de materiale sintetice, U.R.S.S. i-a livrat pe credit numeroase materiale necesare, iar R. D. Germană va acoperi creditele acordate prin livrări corespunzătoare de clorură de polivinil şi alte materiale sintetice.

La ultima sesiune a Consiliului de Ajutor Economic Reciproc — cea de-a X-a sesiune — care s-a ţinut în decembrie anul trecut, la Praga, s-au analizat şi adoptat hotărîri cu privire la dezvoltarea, precum la specializarea şi cooperarea în producţia de mase plastice, fibre sintetice, a cauciucului sintetic şi a îngrăşămintelor minerale pînă în anul 1965 în ţările participante la CAER. Aproape în toate ţările care fac parte din CAER se va dezvolta producţia de mase plastice, răşini sintetice, îngrăşăminte minerale. În producţia cauciucului sintetic, fiecare ţară se specializează în fabricarea de diferite tipuri, pornind de la existenţa resurselor de materii prime, a bazei de producţie şi a cadrelor de ingineri şi tehnicieni.

Republica Populară Romînă face parte din Consiliul de Ajutor Economic Reciproc încă de la înfiinţarea lui.

În decursul anilor s-au adîncit şi extins relaţiile economice între Republica Populară Romînă şi toate ţările socialiste, şi în primul rînd relaţiile noastre cu Uniunea Sovietică.

Politica economică justă a Partidului Muncitoresc Romîn, munca entuziastă şi perseverentă a muncitorilor, inginerilor şi tehnicienilor, ajutorul frăţesc primit din partea ţărilor socialiste, şi în primul rînd din Uniunea Sovietică, au făcut

ca Romînia, într-un termen istoric foarte scurt, să se transforme dintr-o țară agricolă înapoiată, într-o țară cu o industrie puternică, cu o agricultură în plină dezvoltare.

Volumul producției industriale va depăși pînă la sfîrșitul anului 1959, de 4,5 ori nivelul anului 1938.

În această perioadă s-a dezvoltat în mod rapid industria siderurgică și a construcțiilor de mașini. A crescut extracția minereurilor de fier și s-au realizat primele mari uzine de producție de cocs, ceea ce va permite ca în acest an, producția de oțel să fie de circa zece ori mai mare decît în anul 1938.

Industria construcțiilor de mașini acoperă circa 75% din nevoile totale ale țării și a devenit, alături de industria petroliferă și a lemnului, una dintre ramurile principale de export ale economiei noastre naționale.

S-a dezvoltat industria noastră petroliferă, ajungînd ca în anul 1958 să atingă nivelul de producție de circa 11,4 milioane tone, iar industria de gaze naturale să realizeze o producție de circa 7,5 miliarde m^3 pe an.

În acești ani, s-au pus bazele energetice ale dezvoltării întregii economii.

Elaborînd planul de electrificare de 10 ani, Partidul Comunist Romîn și Guvernul Republicii Populare Romîne au creat condițiile prin care se asigură energia electrică necesară dezvoltării întregii economii și fără de care nu ar fi posibilă nici un fel de dezvoltare economică.

Între țările care formează marele lagăr al socialismului, s-au stabilit relații de tip nou, care se bazează pe ajutorul reciproc în scopul obținerii unui avînt general al economiei socialiste în fiecare țară socialistă în parte și în ansamblul lagărului socialist. În cadrul acestei colaborări, industria noastră chimică a primit un ajutor deosebit de prețios în primul rînd din partea U.R.S.S.

În această perioadă s-a dezvoltat rapid industria chimică. Producția în 1958 a fost de opt ori mai mare decît cea realizată în anul 1938.

Pentru anul 1959, s-a prevăzut o creștere a producției cu 27,5% mai mare față de anul 1958, prin utilizarea mai bună a capacităților existente și prin punerea în funcțiune, pînă la sfîrșitul anului, a unor noi capacități de producție.

S-au creat și s-au dezvoltat o serie de ramuri noi ale industriei chimice, cum sînt: producția de îngrășăminte minerale, de mase plastice, medicamente de sinteză, coloranți și s-au pus bazele pentru dezvoltarea industriei de fire și fibre sintetice, cauciuc sintetic etc.

În dezvoltarea atît de rapidă a industriei chimice din țara noastră, un fapt important l-a constituit ajutorul primit din partea Uniunii Sovietice, precum și a celorlalte țări socialiste frățești.

Pentru a ilustra sprijinul masiv pe care ni l-a acordat marea prietenă de la răsărit, enumerăm cîteva din formele sub care acest sprijin se manifestă zi de zi în industria chimică, dîndu-ne garanția dezvoltării noastre viitoare prin: livrarea de utilaj chimic de cea mai înaltă tehnicitate; livrarea de materii prime și intermediare care au condiționat ridicarea producției la multe sortimente; proiecte moderne de combinate și fabrici chimice, de utilaje și instalații, consultații și documentații tehnice în probleme noi, specializarea în U.R.S.S. de muncitori, ingineri și tehnicieni care au învățat din organizarea și tehnica întreprinderilor sovietice, cum trebuie să lucreze mai bine în întreprinderile noastre socialiste.

Lipsa aliajelor speciale antiacide și refractare, ca și faptul că industria noastră metalurgică nu fabrică încă aparate chimice speciale care să lucreze sub presiune înaltă și temperaturi ridicate, ar fi frînat dezvoltarea industriei noastre chimice dacă nu am fi primit aceste aparate din U.R.S.S.

Necesitatea asigurării ritmului de producție și înlocuirea utilajelor uzate erau periclitate dacă nu primeam din U.R.S.S utilaje speciale, ca: sobe de sinteză a amoniacului, pompe antiacide, calcinatoare pentru industria sodei, autoclave antiacide, redresori pentru electroliză, cuptoare electrotermice etc.

Numeroase dintre uzinele noi, care au fost construite în ultimii ani (Fabrica de antibiotice, Combinatul Chimic „I. V. Stalin", Fabrica de negru de fum de la uzinele „Nicolae Teclu", Uzina de acid sulfuric și îngrășăminte minerale, și altele) sau dintre acelea care sînt în construcție (Combinatul chimic Borzești, care va produce sodă, clor, produse clorurate, Combinatul de cauciuc sintetic și produse petrochimice de la Borzești, Uzina de produse sodice de la Govora, Combinatul de îngrășăminte azotoase), se realizează cu ajutorul proiectelor și utilajelor din Uniunea Sovietică.

Ajutorul sovietic s-a manifestat prin livrarea de materii prime și intermediare care au menținut ritmul producției imediat după terminarea războiului și a permis creșterea vertiginoasă a producției din ultimii ani.

Pentru exemplificare, vom arăta cîteva materii prime livrate de-a lungul anilor, în cadrul acordurilor de lungă durată.

Ni s-a livrat benzen pentru fabricarea fenolului, nitrobenzenului, clorbenzenului, hexaclorciclohexanului; cocs și antracit pentru fabricarea electrozilor, carbidului și carburii de siliciu; anhidridă ftalică pentru fabricarea rășinilor de tip alchidal; cauciuc sintetic pentru fabricarea anvelopelor; clorură de bariu pentru fabricarea sărurilor de tratamente superficiale și operații de purificare; palatinol și alți plastifianți pentru fabricarea lacurilor și vopselelor; untură de pește pentru fabricarea uleiurilor sulfonate; esteri de celuloză pentru lacuri speciale, precum și o serie de produse ajutătoare, ca permanganat de potasiu, sulf, borax, clorură de potasiu, acid boric etc., care au permis menținerea nivelului producției și mărirea în unele sectoare, permițînd realizarea și depășirea planului de producție. Numărul de produse chimice primite din U.R.S.S. este foarte mare; exemplele de mai sus ilustrează valoarea ajutorului pe care l-am primit și-l primim din plin.

Trebuie menționată calitatea deosebită a produselor și ambalajelor ce primim.

Proiectele sovietice pe care le-am primit au constituit pentru proiectanții noștri o înaltă școală de formare a lor în spiritul tehnicii noi. Tehnicienii noștri au admirat soluțiile tehnice din proiectele prezentate, gradul înalt de mecanizare și automatizare, aparaturile complete pentru controlul automat al fabricației, grija deosebită pentru măsurile de protecția muncii inspirate de grija sovietică față de om.

Documentațiile puse la dispoziția tehnicienilor noștri au fost pilduitoare pentru noi prin înalta lor ținută științifică și tehnică, îmbelșugata informație teoretică și de aplicație, care au permis ridicarea continuă a nivelului producției și a calității produselor. Valoarea documentației primite se datorează faptului că știința și tehnica sovietică a revoluționat industria acidului sulfuric, a îngrășămintelor minerale, a sodei, a alcoolului etilic sintetic, a cauciucului sintetic și a maselor plastice.

Specializarea în U.R.S.S. a muncitorilor, inginerilor și tehnicienilor romîni este o formă eficace de sprijinire tehnică, întrucît permite formarea de cadre de înaltă calificare la institutele și la uzinele chimice din U.R.S.S., pe lîngă inginerii trimiși la institutele de învățămînt superior pentru aspirantură.

Se întorc astfel tehnicienii avînd însușită o tehnică avansată, care vor introduce și la noi aceste metode înaintate și atitudinea nouă în muncă care caracterizează omul sovietic.

Muncitorii, tehnicienii și inginerii care se întorc de la specializarea făcută în întreprinderile sovietice arată grija deosebită care li s-a acordat, pentru cunoașterea celor mai avansate forme de organizare industrială și însușirea celor mai noi descoperiri în tehnică, realizate de geniul poporului sovietic, constructor al comunismului.

Ajutorul continuu pe care industria chimică din țara noastră, ca de altfel întreaga noastră industrie, îl primește din partea U.R.S.S. reprezintă o importantă contribuție în opera de industrializare socialistă a țării noastre.

În anii care urmează, vom primi un ajutor substanțial pentru construcția unor noi și mari uzine chimice. Realizarea acestor mari unități va permite creșterea rapidă a producției de îngrășăminte minerale și a unor importante produse obținute pe cale petrochimică, cu numeroase utilizări în industria bunurilor de consum. Condițiile economice de realizare a acestor mari unități chimice sînt expresia ajutorului internaționalist pe care marele popor sovietic îl dă poporului romîn în opera de construire a socialismului.

Poporul romîn este recunoscător poporului sovietic pentru ajutorul continuu care-l primește în toate domeniile. În expunerea tovarășului Gh. Gheorghiu-Dej cu privire la lucrările celui de-al XXI-lea Congres extraordinar al P.C.U.S., se arată că: *„Succesele obținute de țara noastră, ca și de celelalte țări de democrație populară, sînt înlesnite în mod deosebit de faptul că ne putem sprijini în construirea noii orînduiri sociale pe înaltul nivel de dezvoltare atins de U.R.S.S., pe ajutorul multilateral și frățesc pe care Uniunea Sovietică, îndeplinind cu cinste învățăturile lui Lenin despre rolul primului stat al muncitorilor și țăranilor, îl acordă țărilor lagărului socialist"*.

Colaborarea cu celelalte țări din lagărul socialist a fost, de asemenea, fructuoasă.

O colaborare pe baze frățești a fost realizată cu R.D. Germană, R. Cehoslovacă și R.P. Rolonă în cadrul convenției pentru construcția Combinatului de chimizare a stufului de la Brăila.

Din R.D. Germană, am primit utilaje și asistență tehnică necesară punerii în funcțiune a fabricii de acid sulfuric „21 Decembrie" iar din R. Cehoslovacă și R.P. Ungară, am primit utilaje pentru unele instalații din industria chimică, care s-au realizat în această perioadă.

Un ajutor deosebit de prețios s-a obținut și în domeniul colaborării tehnico-științifice cu țările lagărului socialist. S-a primit un număr important de procese tehnologice elaborate de către institutele din U.R.S.S. și din țările de democrație populară și R.P.R., la rîndul ei, a pus la dispoziția țărilor lagărului socialist o serie de procese tehnologice elaborate de institutele din țara noastră. Această colaborare a avut drept rezultat o creștere mai rapidă a producției industriale, fără să fie necesare noi cheltuieli pentru cercetări tehnico-științifice.

Deosebit de valoroase au fost schimburile de experiență realizate de conferințele pe specialități. Asemenea conferințe s-au desfășurat în ultimul timp în problema fibrelor sintetice, a maselor plastice, a coloranților, a îngrășămintelor chimice și altele.

Colaborarea cu țările lagărului socialist va permite industriei chimice din țara noastră să realizeze mai repede, în condiții mai bune și mai economic sarcinile mari ce-i revin în cadrul planului de perspectivă.

Ajutorul frățesc primit din partea țărilor socialiste este expresia aplicării în practică a principiilor internaționalismului proletar în condițiile construirii socialismului în țările care au zdrobit puterea capitalistă.

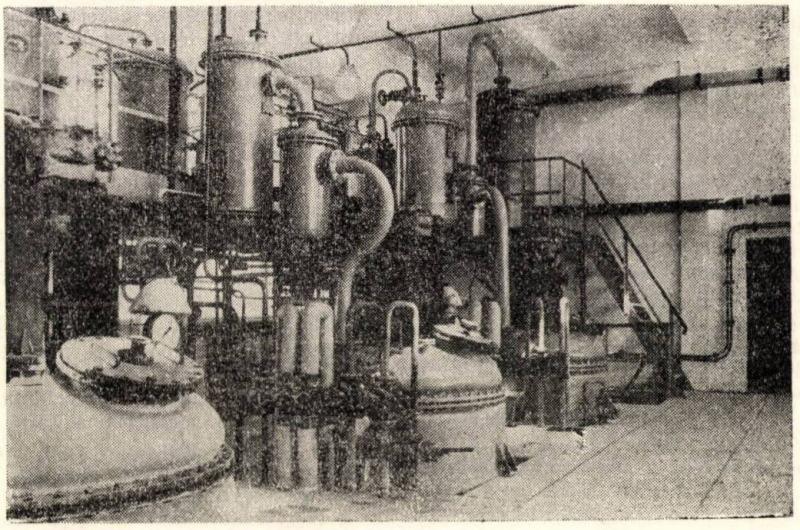
Industria chimică din Republica Populară Romînă va contribui la asigurarea țărilor socialiste cu o gamă largă de produse chimice de care acestea duc lipsă în economia lor. Astfel Republica Populară Romînă este în măsură să realizeze, pe baza gazului natural, o industrie a îngrășămintelor azotoase în condiții optime. Gazele petroliere permit realizarea unor unități economice și de mari dimensiuni, pentru diverse sorturi de cauciucuri sintetice, materiale plastice și o gamă largă de fire și fibre sintetice.

Nevoile de produse chimice sînt foarte mari în toate țările socialiste, iar unele din ele nu-și pot acoperi aceste nevoi din producția proprie sau nu dispun de condițiile necesare pentru realizarea unor produse ale industriei chimice.

Consiliul de Ajutor Economic Reciproc a recomandat ca Republica Populară Romînă să dezvolte producția sa de mase plastice, fibre sintetice, fibre artificiale, cauciucuri sintetice și detergenți în cantități suficiente pentru a acoperi și unele nevoi ale țărilor prietene. De pe acum, produsele chimice capătă un loc din ce în ce mai important în exportul țării noastre.

Dezvoltarea industriei chimice din R.P.R. va contribui pe de o parte la dezvoltarea economiei socialiste a țării noastre, pe de altă parte va duce la dezvoltarea relațiilor economice dintre R.P.R. și celelalte țări socialiste.

Înflorirea economică a Republicii Populare Romîne, ca și a tuturor țărilor de democrație populară, aduce o contribuție importantă la consolidarea și dezvoltarea sistemului mondial al economiei socialiste, la victoria rapidă în marea întrecere pașnică dintre socialism și capitalism.



Fabrica „13 Septembrie".

UZINA DE SUPERFOSFAT ŞI ACID SULFURIC DE LA NĂVODARI

N. Grădinaru

Ca urmare a Hotărîrii Congresului al II-lea P.M.R. în vederea măririi productivităţii agricole la hectar prin îngrăşăminte chimice, încă din trimestrul IV al anului 1958 a intrat în funcţiune, la Năvodari, instalaţia de fabricare a acidului sulfuric, iar în 1959, trimestrul I, secţia de superfosfat, ambele avînd capacităţi de producţie neatinse pînă în prezent în R.P.R.

Din luna martie 1959, uzina de superfosfat şi acid sulfuric de la Năvodari lucrează cu întreaga capacitate proiectată.

Această nouă unitate de îngrăşăminte chimice a industriei romîneşti se află amplasată în raza localităţii Năvodari. Suprafaţa de teren ocupată de uzină este de circa 64 ha şi are o poziţie dominantă faţă de împrejurimi. Siluetele impresionantelor clădiri ale fabricii apar în faţa vizitatorului încă de la o depărtare de 8—10 km.

Uzina de superfosfat şi acid sulfuric de la Năvodari a fost construită în intervalul 1955—1958, primele lucrări de organizare a şantierului fiind începute din anul 1955.

Pentru realizarea acestei investiţii s-a primit un ajutor substanţial din partea Uniunii Sovietice, constînd din următoarele:

— Alegerea amplasamentului s-a făcut în colaborare cu o grupă de specialişti sovietici de la Institutul de proiectări de specialitate din Moscova.

— Sarcina generală de proiectare a uzinei, proiectele tehnice şi proiectele de execuţie ale secţiilor tehnologice au fost furnizate de acelaşi institut sovietic de proiectări.

— Specialiştii sovietici au dat o asistenţă tehnică susţinută sprijinind colectivul de muncitori, ingineri şi tehnicieni romîni în timpul executării construcţiei şi al montării utilajelor.

— O bună parte din utilajele tehnologice de bază, cum şi majoritatea echipamentului electric de automatizare şi control, au fost primite din U.R.S.S.

Datorită acestei colaborări, instalaţiile tehnologice sînt concepute la un înalt nivel tehnic, corespunzător cerinţelor moderne de mecanizare şi automatizare. Un exemplu concludent pentru atenţia acordată sistemelor de lucru înaintate îl constituie faptul că organizaţiile de proiectare sovietice, împreună cu cele romîneşti—la secţia de acid sulfuric — au schimbat soluţia tehnologică de prăjire a piritelor pentru obţinerea gazelor sulfuroase, chiar în timpul montajului acestei secţii, înlocuind procedeul clasic al cuptoarelor mecanice polietajate, prin prăjirea în pat fluidizat. Acest nou sistem de desulfurare a piritelor are avantajul că realizează indici de productivitate pe vatra de cuptor mult superiori celor atinşi în cele mai perfecţionate cuptoare polietajate.

Totodată, trebuie remarcat faptul că planul general al uzinei, precum şi proiectele secţiilor tehnologice de bază, au fost astfel întocmite încît oferă mari posibilităţi de extindere. Într-adevăr, cu investiţii relativ mici, în următorii 2—3 ani, se va putea dubla capacitatea de producţie a secţiilor de acid sulfuric şi de superfosfat simplu. De asemenea, se prevede completarea secţiei de granulare a superfosfatului cu o instalaţie de mare capacitate.

Obiectele componente ale uzinei de superfosfat şi acid sulfuric de la Năvodari sînt grupate pe trei linii paralele de clădiri, formînd:

- secţia de acid sulfuric;
- secţia de superfosfat simplu şi superfosfat granulat;
- grupul obiectelor preuzinale, compus din: cantină modernă, garaj, punct sanitar etc.

şi o linie perpendiculară pe fasciculul de mai sus, formînd grupul obiectelor auxiliare şi anexe, compus din: ateliere, baie şi spălătorie mecanică, magazie de materiale, laborator central, staţie trafo, centrala termică cu gospodăria de carburanţi etc.

Secţia de acid sulfuric este formată din următoarele construcţii:

- magazie — depozit de pirite, avînd ca anexă şi o platformă descoperită;
- hala de prăjire a piritelor;
- buncărele de cenuşă;
- filtrele electrice uscate;
- subsecţia de purificare a gazelor;
- pavilionul principal;
- depozitul de acid;
- estacad între obiectele de mai sus.

Procesul tehnologic de obţinere a acidului sul-

Fig. 1. Uzina Năvodari — Vedere de ansamblu.

furic prin metoda oxidării de contact constă din următoarele faze principale :

1. Procesul de prăjire a piritei concasate sau a piritei de flotație în cuptoare cu pat fluidizat, cu reținere mecanică a prafului antrenat de gazele formate și filtrare electrică uscată.

2. Purificarea umedă a gazelor în turnuri de spălare și filtre electrice umede.

3. Uscarea gazelor în turnuri cu umplutură stropite cu acid sulfuric.

4. Oxidarea bioxidului de sulf la anhidridă sulfurică în aparatul de contact, în prezența catalizatorului de pentaoxid de vanadiu.

5. Absorbția anhidridei sulfurice în absorbere stropite cu oleum și cu acid monohidrat.

Față de instalațiile de fabricare a acidului sulfuric existente pînă în prezent în R.P.R., secția de acid sulfuric de la Năvodari este o realizare excepțională a regimului nostru și reprezintă un important progres tehnic, în special prin introducerea procedeelor de prăjire a piritelor în pat fluidizat.

Principalele avantaje tehnologice ale acestui sistem de prăjire, față de cuptoarele mecanice polietajate, sînt următoarele :

a) Posibilitatea de a prăji pirite cu conținut minor în sulf (pînă la 20%), în timp ce cuptoarele mecanice reclamă pirite cu minimum 36% sulf; prin aceasta se valorifică minereuri piritoase sărace în sulf, fără preparații speciale, putîndu-se exploata zăcămintele miniere mult mai complet și mai economic.

b) Obținerea unei concentrații mult mai mari a bioxidului de sulf în gazele de prăjire (12—13% SO_2, față de 6—7% SO_2 în cuptoarele mecanice, și micșorînd prin aceasta dimensiunile conductelor și dispozitivelor de transport ale gazelor.

c) O productivitate specifică înaltă per metru pătrat de vatră și metru cub de volum al cuptorului.

d) Posibilitatea de a recupera căldura patului fluidizat și a gazelor degajate, folosind-o în scopuri industriale.

e) Construcția mai simplă a cuptorului, o etanșeitate mai mare și posibilitatea de a automatiza comanda procesului de prăjire.

f) Condiții de muncă mai ușoare și mai bune pentru personalul care lucrează la cuptoare.

Secția de superfosfat este formată din următoarele clădiri :

— depozitul de apatite;

— hala de fabricare a superfosfatului simplu, compusă din patru compartimente: subsecția operativă, subsecția de fluo-silicat, depozitul de superfosfat simplu și instalația de preparare a calcarului pentru neutralizare;

— hala de fabricare a superfosfatului granulat cu depozitul de superfosfat granufat.

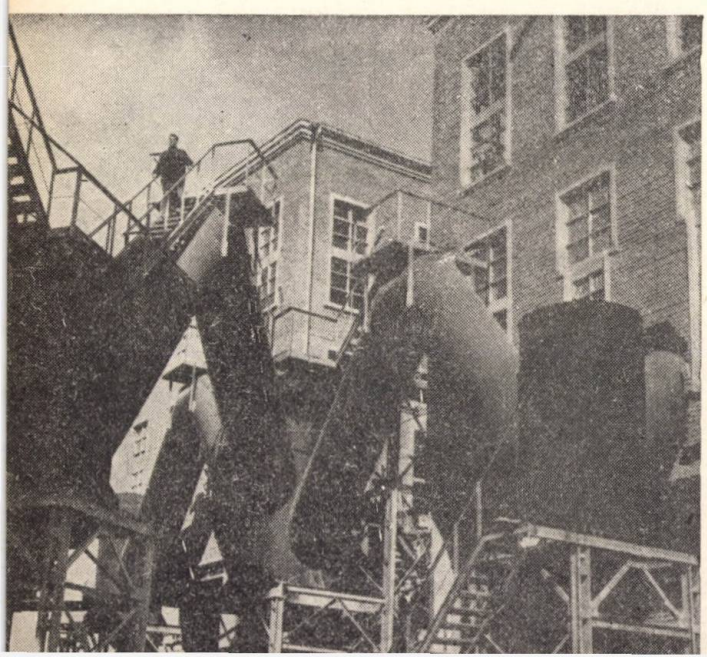


Fig. 2. Uzina de acid sulfuric și superfosfat.

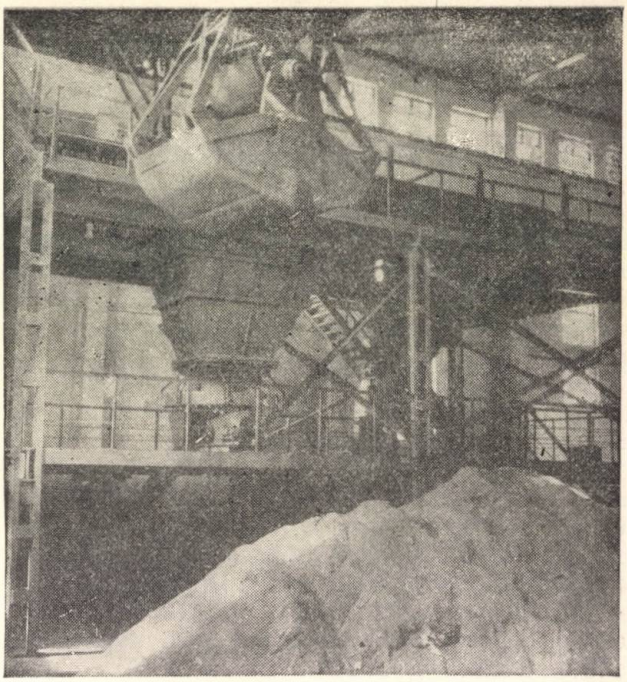


Fig. 3. Încărcarea mecanică a piritei.

Fazele principale ale procesului tehnologic de obținere a superfosfatului simplu sînt :

1. Descărcarea mecanizată din vagoanele de cale ferată și trecerea în depozit a concentratului de apatită.

2. Aducerea materiilor prime în subsecția operativă, adică a apatitei din depozitul de concentrate de apatite și a acidului sulfuric din depozitul secției de acid sulfuric.

3. Dozarea apatitei și a acidului sulfuric, reacționarea lor în amestecător și umplerea camerei de superfosfat cu pulpă.

Descompunerea apatitei se petrece după următoarea reacție totală :

$$10\,Ca_5F(PO_4)_3 + 35H_2SO_4 + 15H_2O \longrightarrow$$
$$\longrightarrow 35CaSO_4 + 15Ca(H_2PO_4)_2.H_2O + 10HF.$$

Concentratul de apatită conține circa 3% nefelină care se descompune cu acid sulfuric, după reacția :

$$2Na\ (K)\ AlSiO_4 + 4H_2SO_4 \longrightarrow Na_2(K_2)SO_4 +$$
$$+ Al_2(SO_4)_3 + 4H_2O + 2\,SiO_2.$$

În amestecător începe prima fază a reacției de descompunere a apatitei cu acid sulfuric, după reacția :

$$7\,Ca_5F\,(PO_4)_3 + 35\,H_2SO_4 \longrightarrow 35\,CaSO_4 + 21\,H_3PO_4 + 7HF.$$

4. Maturizarea superfosfatului în camere, mărunțirea superfosfatului din cameră și transportul acestuia la depozit pentru prelucrare definitivă și neutralizare completă.

În camere se continuă prima fază de descompunere a concentratului de fluoroapatită, începută în amestecător și începe a doua fază

de reacție de descompunere a fosfatului natural cu acid fosforic format în prima fază a reacției :

$$3\ Ca_5F(PO_4)_3 + 21\ H_3PO_4 + 15H_2O \longrightarrow$$
$$\longrightarrow 15\ Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O + 3\ HF.$$

A doua fază de reacție, în care se formează fosfatul monocalcic, are loc mult mai încet decît prima fază de reacție și se continuă și la prelucrarea definitivă a superfosfatului.

Deoarece, în cameră se termină prima fază de reacție, în masa de superfosfat nu se găsește acid sulfuric.

Conținutul de acid fosforic liber scade treptat, iar conținutul de fosfat monocalcic crește. Acesta din urmă se cristalizează treptat din soluția suprasaturată de acid fosforic. Pe măsura cristalizării sărurilor și formării gelului de acid silicic, masa de superfosfat se îngroașă și se întărește, devenind compactă.

5. Prelucrarea definitivă și păstrarea superfosfatului în scopul descompunerii suplimentare a fosfatului, care cuprinde operațiile de răcire prin lopătarea, cernerea și mărunțirea materialului. În procesul de păstrare a superfosfatului se continuă a doua fază a reacției de descompunere a fosfatului. Această reacție are loc după o curbă descendentă și nu se termină complet. De aceea, superfosfatul conține cîteva procente de P_2O_5 sub formă de fluoroapatită nedescompusă.

Datorită folosirii unui exces de acid sulfuric, paralel cu descompunerea incompletă a fosfatului, chiar după o păstrare îndelungată, superfosfatul conține o cantitate mică de acid fosforic liber.

6. Captarea gazelor cu conținut de fluor, care se degajă din amestecător și din camera de superfosfat și prepararea acidului fluorsilicic.

Acidul fluorhidric care se degajă pe măsura descompunerii concentratului de apatită reacționează cu SiO_2 pe care-l conține, cu formarea tetrafluorurii de siliciu sau a acidului fluorsilicic :

$$SiO_2 + 4\ HF \longrightarrow SiF_4 + 2\ H_2O$$
$$2\ HF + SiF_4 \longrightarrow H_2SiF_6$$

O parte din fluor se combină sub formă de combinații lichide și solide ale fluorului, care rămîn în superfosfat, o altă parte din fluor se degajă sub formă de SiF_4 gazos.

În superfosfat rămîne aproximativ 60% din cantitatea de fluor aflată în apatită.

Tetrafluorura de siliciu gazoasă se captează în camere de absorbție și în turnurile de absorbție cu apă, formîndu-se o soluție a acidului fluorsilicic și precipitat de SiO_2, conform reacției :

$$3\ SiF_4 + 2\ H_2O \longrightarrow 2\ H_2SiF_6 + SiO_2.$$

Acidul fluorsilicic obținut se prelucrează în fluorsilicat de sodiu prin tratare cu clorură de sodiu, concentrare, centrifugare și uscare a cristalelor de produs finit.

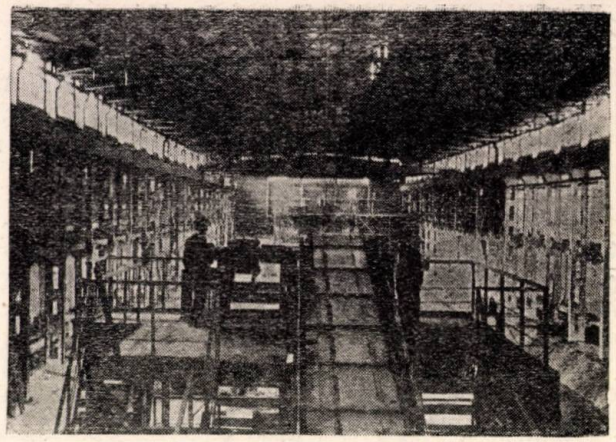


Fig. 4. Depozitul de superfosfați.

Fabricarea superfosfatului granulat. Superfosfatul simplu, maturizat, obținut în camera de reacție cu funcționare continuă mărită Standardt, neutralizat cu praf de calcar, se aduce pe o bandă transportoare montată pe o estacadă înclinată, în hala de fabricație a superfosfatului granulat.

Fazele procesului tehnologic sînt următoarele :

1. Granularea superfosfatului neutralizat în granulator.

2. Uscarea superfosfatului granulat în tamburul de uscare.

3. Cernerea superfosfatului granulat uscat pe ciurul vibrator.

4. Concasarea particulelor mari și recircularea lor în procesul de fabricație.

5. Transportul și ambalarea produsului finit.

6. Denocivizarea gazelor evacuate.

Ca și instalația de acid sulfuric, secția de superfosfat simplu și granulat cu anexele ei este dotată cu cea mai modernă aparatură de măsură și control a tuturor parametrilor tehnologici.

Dispozitivele principale de transport sînt interconectate, așa încît pornirea și oprirea lor se face automat.

Trebuie subliniat în mod special gradul înalt de mecanizare al secției de superfosfat, unde muncile manuale sînt reduse la minimum, cu toate că se manipulează cantități mari de materii prime, semifabricate și produse finite, de ordinul a mii tone pe zi.

*

În comuna Năvodari, s-a construit o colonie muncitorească, formată dintr-o serie de blocuri pentru familiști, pentru nefamiliști și locuințe individuale. Această colonie este în curs de dezvoltare pînă la capacitatea de cazare a întregului efectiv de personal al uzinei și de completare cu unități social-culturale, pentru a constitui un oraș muncitoresc, ca o dovadă a grijii deosebite a partidului și guvernului nostru pentru asigurarea unor condiții de viață la un înalt nivel pentru muncitorii și tehnicienii din uzine.

FABRICA DE ANTIBIOTICE — IAȘI

I. Rotaru

În raportul de activitate al Comitetului Central al Partidului Muncitoresc Romîn la Congresul al II-lea al Partidului se spune: „*se va lărgi gama de produse chimico-farmaceutice, acordîndu-se o atenție deosebită antibioticelor*".

In conformitate cu Planul de Stat, Fabrica de antibiotice din Iași a intrat în funcțiune în luna decembrie 1955, cu primul ei produs — penicilina.

Ca o mărturie a grijii partidului și guvernului pentru sănătatea oamenilor muncii, construcția fabricii a fost prevăzută în cadrul primului plan cincinal al țării noastre.

Lucrările de investiții au început în anul 1953.

Cu ajutorul multilateral al Uniunii Sovietice, prin livrări de proiecte, procese tehnologice, utilaje — automatizate sau semiautomatizate — materii prime, specialiști și specializare de cadre romînești în întreprinderi din U.R.S.S., fabrica a intrat în funcțiune înainte de termen.

Datorită sprijinului primit încă de la prima etapă, s-a obținut un produs de calitate.

Primele efecte ale intrării în funcțiune a fabricii de antibiotice s-au resimțit pînă la ultimul cumpărător.

Astfel, a fost posibilă o reducere imediată și masivă a prețului de cost al penicilinei pe piața internă, produsele putîndu-se obține în orice cantitate prin farmacii sau puncte sanitare.

Pe baza cunoștințelor însușite și a introducerii permanente a tehnicii noi, tînărul colectiv de muncitori, tehnicieni și ingineri ai uzinei a trecut la îmbunătățirea randamentelor, la creșterea cantitativă a producției și la fabricarea de noi produse.

Astfel, în prezent se obțin activități în fermentație cu circa 300% mai mari decît la începutul anului 1956, iar la extracție randamente cu circa 100% mai mari.

Creșterea producției globale atinge în 1959 o creștere impresionantă, de 300%.

Încă din primul an de activitate, fabrica acoperă integral necesarul țării de penicilină (care pînă atunci se importa) pentru ca în cel de-al doilea an de activitate să livreze la export circa 40% din producție.

O atenție deosebită s-a dat sortimentelor noi. Încă de la sfîrșitul anului 1956, fabrica produce, în afară de penicilină și procain-penicilină, cum și dicilină, penicilină pentru uz zootehnic, aureociclină, unguent cu aureomicină, iar în 1959 va produce streptomicină și vitamina B_{12}.

În același timp, productivitatea muncii a crescut simțitor, pentru ca în 1959 să atingă 275%, față de 1956.

Fabrica a adus și aduce beneficii importante economiei naționale; în 1959 cu 270% mai mult decît în 1956.

Pentru a evidenția cuantumul beneficiilor, este suficient să arătăm că investițiile făcute pentru întreaga fabrică s-au amortizat în circa doi ani și jumătate.

La toate aceste realizări pe linie tehnico-economică au contribuit în mare măsură, în afara sprijinului primit din partea Institutului de Cercetări antibiotice — ulterior filială a Institutului de Cercetări Chimico-farmaceutice, schimburile de experiență cu fabrici similare din U.R.S.S. și țările de democrație populară. Astfel, s-au făcut schimburi de experiență cu întreprinderi din U.R.S.S., C.S.R. și R.P. Bulgaria.

Cabinetul tehnic și cercul ASIT au avut un rol important prin antrenarea salariaților în cercuri de referate pe specialități (biologie, chimie, mecanică și economie).

Prin aceste cercuri de referate, s-a ținut legătura și cu institutele superioare de învățămînt, ale căror cadre au fost cooptate în calitate de consilieri științifici.

Biblioteca tehnică bogată în publicații din întreaga lume ține la curent pe salariații uzinei pentru a merge în pas cu tehnica nouă.

Munca depusă de întreg colectivul uzinei a fost răsplătită de organele de stat prin grija pentru condițiile de trai. Astfel, în orașul Iași s-au construit și dat în folosință 156 de apartamente pentru familiști și 80 de apartamente pentru nefamiliști.

S-a construit o cantină modernă și o sală de festivități cu peste 300 locuri și întreaga uzină este radioficată.

Munca social-culturală, condusă de Comitetul de întreprindere și sprijinită de conducerea uzinei, se desfășoară multilateral îmbrățișînd marea masă a salariaților (brigadă artistică, cor, echipe sportive etc.).

Desigur, în fața colectivului fabricii de antibiotice din Iași mai stau multe obiective care necesită multe eforturi, dar conștienți de încrederea acordată de partid și guvern, nu se va precupeți nici un efort pentru a situa fabrica de medicamente nr. 2 printre întreprinderile fruntașe din țară.

DESPRE UZINA DE FIBRE SINTETICE POLIAMIDICE „RELON"[1]

Ing. S. Bosică

Industria de fibre sintetice în R.P.R. este o ramură nouă a industriei chimice romînești, o realizare a regimului de democrație populară.

Crearea acestei industrii este în strînsă legătură cu posibilitățile de dezvoltare a unei puternice industrii chimice în țara noastră pe o bază economică solidă, formată din însemnate bogății naturale, precum și cu efortul continuu al Partidului Muncitoresc Romîn și al Guvernului R.P.R. de a asigura o creștere permanentă a nivelului de trai al oamenilor muncii.

Pe baza Directivelor celui de-al doilea Congres al P.M.R. și a Ședinței plenare a C.C. al P.M.R. din 26—28 noiembrie 1958, prima unitate pentru producție de fibre sintetice o constituie uzina de fibre poliamidice Relon.

Fabricarea industrială a fibrelor chimice s-a bazat la început pe folosirea ca materie primă a unor produse macromoleculare din natură. Astfel, s-au obținut firele de mătase artificială și celofibrele, pe bază de celuloză.

Producerea fibrelor prin sinteză chimică a luat dezvoltare aproape o dată cu crearea polimerilor sintetici de tipul poliamidelor, polinitrilului, polieterilor și a altora, plecînd de la materii prime organice și anorganice simple.

Dintre polimerii sintetici de tip poliamidic importanță industrială au, cu adevărat, următoarele tipuri de polimeri filabili:

I. *Policondensați din acizi dicarbonici și diamine*, conform reacției generale:

$$_nH_2N.\,R.\,NH_2 + {}_nHOOC.\,R'.COOH \longrightarrow$$
$$\longrightarrow [-HN.R.NH.OC.R'.CO-]_n + 2_nH_2O,$$

ai căror reprezentanți principali sînt:

Nylon 66: produsul de condensare al hexametilen-diaminei cu acid adipic.

Nylon 610: produsul de condensare al hexametilen-diaminei cu acid sebacic.

II. *Policondensați din lactame* cu ciclul format din mai mult de 6 atomi, conform reacției generale:

$$_nHN(CH_2)_x\,CO \longrightarrow [-HN\cdot(CH_2)_x\cdot CO-]_n + {}_nH_2O\ (x > 5),$$

al căror rezultat principal este:

Nylon 6, produsul de policondensare al caprolactamei.

III. *Policondensați ai acizilor ε-aminocarbonici.* Cu mai mult de 6 grupe metilenice, conform reacției generale:

$$_nH_2N.(CH_2)_x\,COOH \longrightarrow$$
$$\longrightarrow [-HN.(CH_2)_x.CO-]_n + {}_nH_2O\ (x<5).$$

Nylon 11, produsul de policondensare al acidului amino-undecanic.

Enant, produsul de policondensare al acidului amino-enantic.

Din 1937, cînd primele brevete în domeniul fibrelor poliamidice obținute din acid adipic și hexametilen-diamină (nylon), și din 1939, cînd s-a demonstrat posibilitatea obținerii unei poliamide din ε-caprolactamă (perlon) și pînă în prezent, industria de fibre sintetice poliamidice, bazîndu-se pe reacții de tipul celor de mai sus, a luat o largă dezvoltare în lumea întreagă.

Uzine de fibre poliamidice, cu capacități de producție importante, sînt în funcțiune în U.R.S.S. (capron), în S.U.A. (nylon), în Anglia (nylon BNS), în R. D. Germană (perlon), în Elveția (grillon), în Olanda (encalon), în Franța (rilsan), în R. Cehoslovacă (silon), în R.P. Polonă (steelon) și în alte țări.

1. Dezvoltarea producției de poliamide în R.P.R.

Prima unitate industrială pentru producerea de fibre sintetice în Republica Populară Romînă, care se realizează în conformitate cu sarcinile celui de-al doilea plan cincinal de dezvoltare a economiei naționale, o constituie uzina de fibre sintetice „Relon", de la Săvinești, avînd în programul de producție fabricarea de fibre și fire poliamidice și anume nylon 6, pe bază de ε-caprolactamă.

Fig. 1. Uzina de fibre sintetice poliamidice „Relon".

Dezvoltarea producției industriale de fibre sintetice la noi în țară a trebuit să înceapă cu fabricarea poliamidelor de acest tip, ținînd seama de baza de materii prime disponibilă, de experiența acumulată prin realizarea unei instalații pilot în țară și de faptul că, pentru

Sectorul monomer, în care plecînd de la materii prime se face sinteza monomerului.

Sectorul polimer, în care monomerul se polimerizează, se filează și se prelucrează în fire continue sau fibre scurte textile.

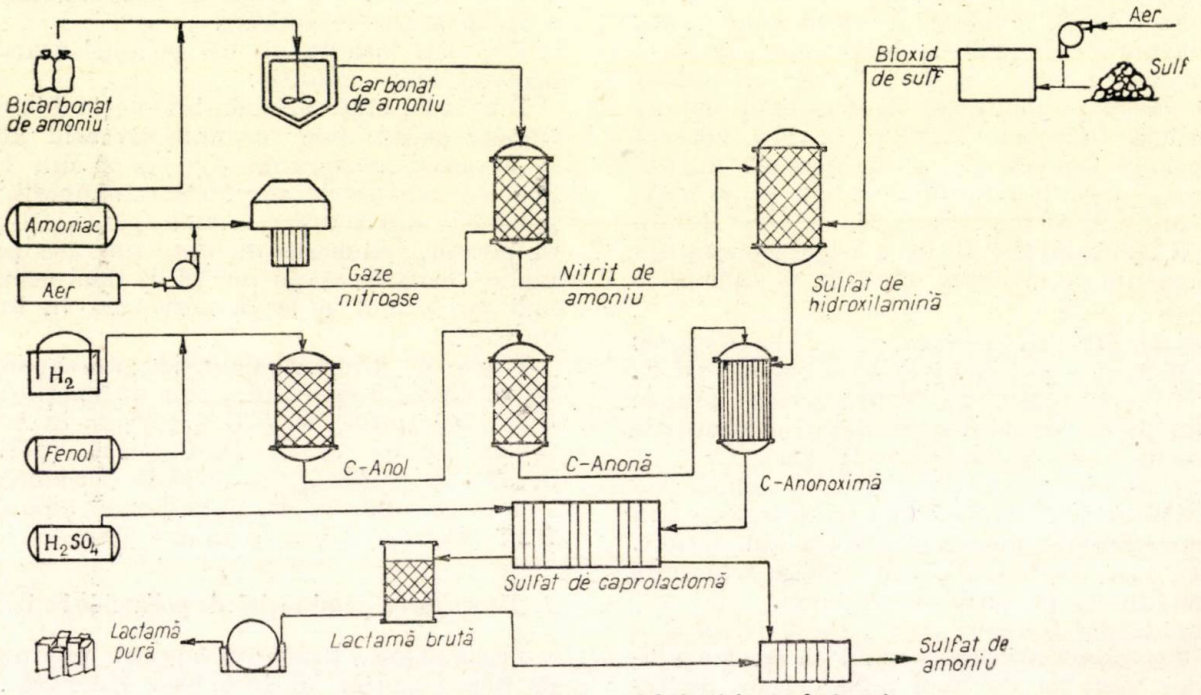


Fig. 2. Schema de principiu a fabricației caprolactamei.

obținerea acestor fibre, există în Europa tehnicitate dezvoltată și posibilități de achiziționare de utilaje moderne, cu productivitate ridicată, corespunzătoare unei tehnici înaintate în filarea polimerilor sintetici.

Din punctul de vedere al calităților fibrelor textile, din poliamide de tip nylon 6 se obțin fibre ce se disting prin rezistența ridicată la rupere, elasticitate, rezistență la frecare și îndoire, ușurința de vopsire. Utilizarea acestor fibre a putut fi verificată în practică vreme mai îndelungată.

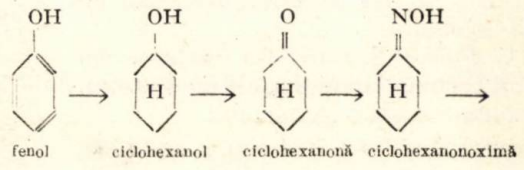
Trebuie reținut că, deși fibrele poliamidice au atras interesul general chiar de la începutul apariției lor, ele nu constituie fibre cu aplicație universală pentru orice fel de articole de larg consum (de altfel astfel de fibre nici nu există în sortimentul de fibre naturale, artificiale și sintetice, cunoscute astăzi), ci au domenii de utilizare bine stabilite în industria de ciorapi, tricotaje, țesături și articole tehnice.

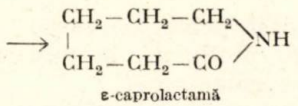
2. Procesul tehnologic

Procesul de fabricație al fibrelor poliamidice, ca de altfel fabricarea oricăror fibre sintetice, presupune existența a două sectoare de producție distincte:

A. *Obținerea monomerului* care, în cazul uzinei de fibre relon, este ε-caprolactamă, se poate face pe diferite căi de sinteză, plecînd de la fenol, ciclohexan, benzen, acetilenă etc. Aplicare industrială practică are procedeul care pleacă în sinteză de la fenol și conduce la obținerea caprolactamei, folosind în parte operații clasice ale marii industrii chimice (hidrogenarea catalitică, dehidrogenarea, distilarea fracționată etc.).

Sinteza, pornind de la fenol, se desfășoară după următoarea schemă de reacții:





ε-caprolactamă

Ca produs secundar, rezultă în diferite reacții cantități însemnate de sulfați. În funcție de rețeta tehnologică, se obține fie sulfat de sodiu, fie sulfat de amoniu, în proporție de

6 :1, față de cantitatea de caprolactamă produsă. La uzina de fibre sintetice relons-a prevăzut obținerea ca produs secundar a sulfatului de amoniu, pentru a putea pune acest îngrășămînt azotos prețios la dispoziția agriculturii din R.P.R. Astfel, fabricarea fibrelor sintetice poliamidice se leagă de producerea concomitentă a unei cantități de 6 ori mai mare de îngrășămînt agricol.

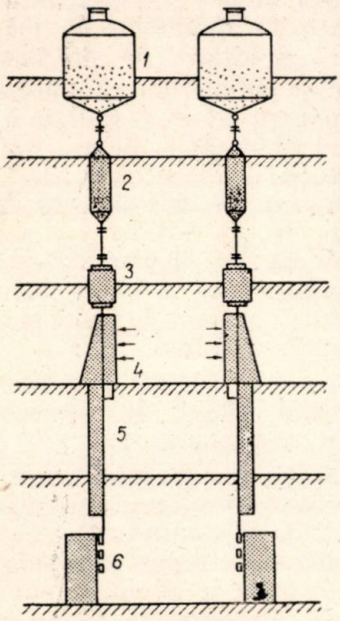


Fig. 3. Filatura de fire — Schema de principiu (secțiune transversală):
1 — rezervor principal de alimentare cu tăiței; 2 — rezervor de alimentare a capului de filare; 3 — capul de filare; 4 — coloana de insuflare; 5 — coloana de filare; 6 — mașină de înfășurare fire.

Fazele principale ale procesului de fabricație a sectorului monomer sînt următoarele :

I. Hidrogenarea catalitică a fenolului.
II. Dehidrogenarea ciclohexanolului la ciclohexanonă.
III. Oximarea ciclohexanonei prin tratare cu sulfat de hidroxilamină.
IV. Transpoziția ciclohexanoximei în caprolactamă.
V. Purificarea caprolactamei.

Hidrogenul necesar pentru hidrogenare se poate obține fie prin electroliza apei, fie pe orice altă cale (de exemplu din gaz natural), care asigură un gaz foarte bogat în H_2, liber de O_2 sau alte gaze reactive. Producerea sulfatului de hidroxilamină necesar la oximarea ciclohexanonei se face industrial, după procedeul Raschig modificat, plecînd de la nitrit de amoniu și bioxid de sulf.

Nitritul de amoniu se obține prin reacția într-un turn răcit a vaporilor nitroși obținuți de la oxidarea amoniacului cu soluție de carbonat de amoniu, în contracurent.

Bioxidul de sulf se obține prin arderea sulfului într-o instalație adecvată, cu recuperare termică.

Hidrogenarea fenolului se face sub presiune la temperatura de circa 140°C. Ciclohexanolul obținut se distilă și se trece la dehidrogenare la circa 450°C, într-un reactor cu încălzire cît mai uniformă, realizată cu mercur. Hidrogenul pus în libertate la dehidrogenare poate fi refolosit pentru hidrogenare, fiind recirculat. Ciclohexanona brută obținută este distilată, urmărindu-se utilizarea unui produs cît mai pur. Reacția ciclohexanonei cu sulfat de hidroxilamină se face continuu, se obține ciclohexanonoximă și soluții cu sulfat de amoniu, care se separă.

Transpoziția tip Beckmann a ciclohexanonoximei în ε-caprolactamă se face în mediu puternic acidulat cu oleum. Se realizează industrial reacția prin care are loc lărgirea ciclului de 6 și se obține o amidă.

Sulfatul de caprolactamă rezultat la transpoziție se neutralizează cu amoniac pentru obținerea lactamei brute. Aceasta se supune operațiilor de purificare, prin extracție cu un solvent și distilare.

Se obține ca produs al sectorului monomer ε-caprolactamă foarte pură în stare topită sau sub formă de solzi.

Între materiile prime necesare procesului de fabricație : fenolul, amoniacul, sulful, oleum și altele, cantitativ se remarcă amoniacul. Aceasta determină legătura între industria de fibre poliamidice și industria de azot și pune problema unei surse apropiate și ieftine de amoniac, ceea ce s-a rezolvat armonios prin dezvoltarea importantă a industriei de îngrășăminte azotoase din țară.

B. *Obținerea polimerului.* Caprolactama pură polimerizează prin deschiderea inelului și formarea unui polimer liniar, la temperaturi în jurul a 260°C în prezența unor catalizatori, conform reacției :

$$n \begin{array}{l} CH_2-CH_2-CH_2 \\ | \qquad\qquad \rangle NH \\ CH_2-CH_2-CO \end{array} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow [-NH-CO-(CH_2)_5-NH-CO-]_n$$

Polimerul și monomerul se găsesc la sfîrșitul reacției în echilibru, și anume, polimerul are în general un conținut de pînă la 10% monomer.

Polimerul obținut se caracterizează prin proprietatea de a se fila din topitură.

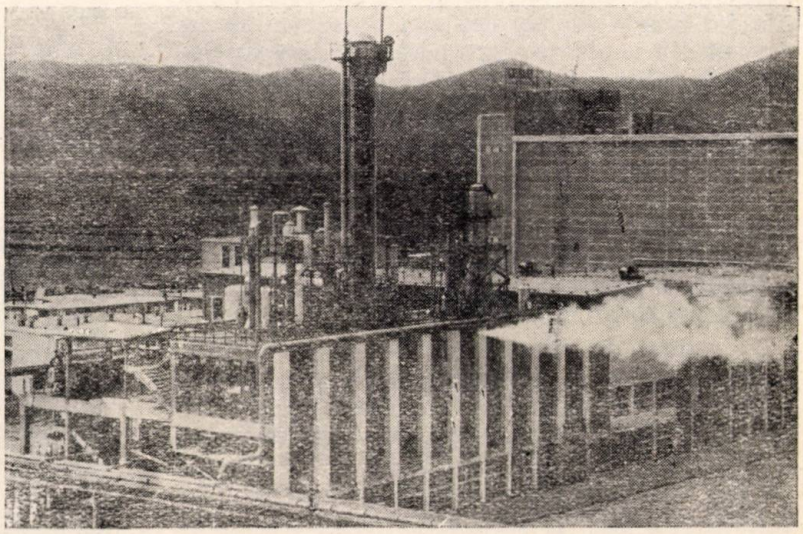


Fig. 4. Uzina de fibre sintetice de la Săvinești.

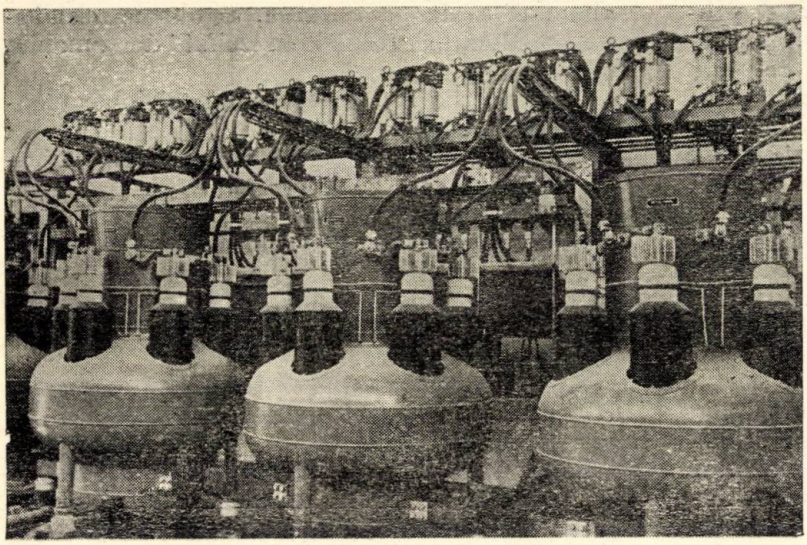


Fig. 5. Instalaţia de redresori cu mercur.

Există posibilitatea matizării sau colorării polimerului prin adaosuri de bioxid de titan şi diferiţi pigmenţi coloranţi, rezistenţi la temperatură.

Operaţia de polimerizare se poate realiza în mod discontinuu în autoclave sau în mod continuu în coloane sub presiune sau fără presiune.

Polimerul se trece apoi fie la operaţia directă de filare din topitură, fiind extras pe duze cu ajutorul unor pompe dozatoare într-un aparat denumit cap de filare, fie se extrude polimerul într-o bandă, se taie în tăiţei, ce se extrag cu apă şi se usucă, formînd tăiţei de polimer pentru filare.

Astăzi se adoptă în general pentru filarea policaprolactamei în fire textile, multi- sau monofilamente şi fire cord pentru anvelope, filarea din tăiţei de polimeri supuşi în prealabil extracţiei cu apă şi uscării, iar pentru filarea fibrelor scurte de tip lînă sau bumbac, filarea directă din topitură. Extracţia urmăreşte reducerea la minim a conţinutului de monomer în tăiţei de polimer.

Trebuie subliniat că instalaţiile de polimerizare şi filare necesită folosirea unui gaz inert, de obicei N_2 liber de oxigen. Pătrunderea aerului, respectiv a oxigenului, în instalaţie are ca urmare colorarea gălbuie a polimerului respectiv a firului, ceea ce îl degradează şi îl face neutilizabil pentru producţie.

La uzina de fibre relon, se prevede realizarea operaţiilor de polimerizare continuă şi anume într-o instalaţie modernă. Acest tip de instalaţie de polimerizare continuă sub presiune asigură, avînd în dotarea ei o treaptă de vid, îndepărtarea înaintată a monomerului şi obţinerea unui polimer cu un conţinut foarte scăzut de monomer, sub 2% . Polimerul astfel obţinut se distinge prin uniformitate în ceea ce priveşte indicele de viscozitate. Există posibilităţi relativ largi de a varia viscozitatea (1,3 — 3,0). Întreaga instalaţie este condusă de la tablouri de comandă, deservirea fiind mult uşurată, datorită aparatelor de măsură, control şi reglare de precizie.

La retopirea polimerului sub formă de tăiţei, pentru filare, capul de filare asigură executarea de aşa manieră a operaţiei de filare, încît reacţia de echilibru ce se restabileşte la temperatura de topire între polimer şi monomer să fie deplasată spre formarea polimerului şi să se menţină conţinutul scăzut de monomer în firele textile produse.

Secţia de filare, pentru fire prelucrînd tăiţei, se caracterizează prin următoarele :

Tăiţeii uscaţi, transportaţi într-un curent de azot, se încarcă în silozul principal şi se distribuie în rezervorul de alimentare. De aici, tăiţeii cad pe dispozitivul de topire al capului de filare, iar polimerul topit se adună în cuva de topitură a acestuia. Procesul de topire şi cuva sînt sub permanentă spălare cu azot. Nivelul constant al topiturii în cuvă se asigură prin reglarea electrică a capacităţii de topire a dispozitivului de topire, în funcţie de variaţia nivelului topiturii. Tot sistemul de încălzire este electric, fiind reglat cu precizie. Capul de filare cuprinde şi pompa de dozare, care împinge topitura prin filiera aşezată la partea inferioară a acestuia. Cantitatea de topitură debitată, dimensiunea şi numărul găurilor de filare, viteza de tragere a firului, determină fineţea firului, respectiv titrul lui de filare. Menţionăm că acest titru este de 3—4 ori mai mare decît titrul final, obţinut după etirare, ţinînd seama tocmai de lungirea şi subţierea firului la etirare.

Firul care iese din filieră trece printr-o coloană de insuflare, care are drept scop răcirea

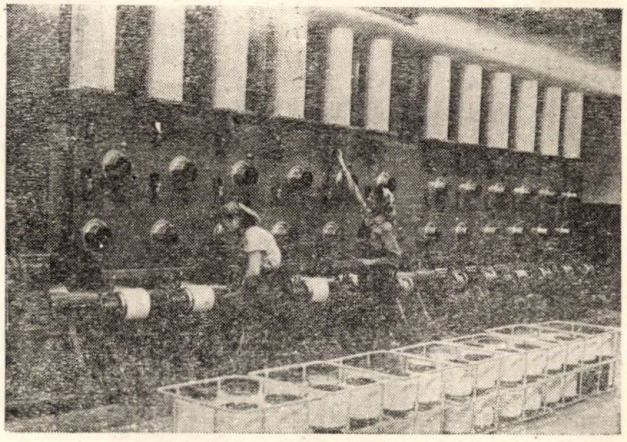


Fig. 6. Sala maşinilor de înfăşurare.

firului cu aerul suflat şi îşi continuă drumul prin coloana de filare în jos pînă la maşina de înfăşurat firul pe bobine. Aici firul trece prin dreptul unui valţ de umectare şi peste galetele unei role de uleiere, depunîndu-se pe bobinele de filare din carton. Viteza de trecere a firului ce se înfăşoară pe bobine este reglabilă de la 500—1 100 m/min.

Sortimentele de fire ce se pot produce sînt de 15—200 den, cu filamente de 3—5 den.

Firele rezultînd de la secţia de filare constituie un produs intermediar, care este necesar să fie supus operaţiilor de prelucrare textilă a firelor, prin etirare-răsucire, răsucire finală, fixare, bobinat, sortare şi ambalare.

Atît filarea, cît şi prelucrarea textilă a relonului, se fac în condiţii climaterice definite şi menţinute constant, atît în ceea ce priveşte umiditatea, cît şi temperatura.

Cantitatea de fire produsă zilnic în uzină va avea o lungime care poate ocoli de circa 10 ori pămîntul la ecuator.

3. Utilajul şi instalaţiile

Sectorul monomer şi polimer este dotat cu utilaje pentru procese de fabricaţie continuă, atît la operaţiile de distilare, cît şi la operaţiile specifice obţinerii caprolactamei, cum ar fi de exemplu transpoziţia, cît şi la polimerizare. Adoptarea proceselor continue a avut ca urmare, între altele, şi reducerea importantă a volumului şi tonajului utilajelor.

Caracterul substanţelor impune folosirea în mare măsură, în construirea aparatelor, a oţelurilor speciale (V2A, V4A şi altele).

S-a avut în vedere o gospodărire termo-energetică cît mai raţională a instalaţiilor, cu recuperarea înaintată a pierderilor de căldură.

Frigul necesar la anumite operaţii se realizează cu ajutorul instalaţiilor frigorifice cu compresoare.

Controlul şi *reglarea* proceselor sînt prevăzute de la tablouri de comandă şi permit conducerea şi urmărirea operaţiilor din puncte centrale.

Instalaţiile electrice sînt de tip special, capsulate contra nocivităţilor, umidităţii şi protejate pentru pericol de explozie.

Asigurarea unei atmosfere de lucru corespunzătoare unui microclimat sănătos este prevăzută prin măsuri de ventilare generală a încăperilor, cu schimburi repetate de aer şi folosirea unor instalaţii tehnologice cît mai etanşe.

4. Construcţiile uzinei

Construcţiile, acolo unde instalaţiile nu sînt în aer liber, îmbracă funcţional aparatura de producţie şi asigură condiţiile necesare executării anumitor operaţii în încăperi închise. Construcţiile sînt executate din materiale de construcţie locale.

Gruparea pe obiecte şi amplasarea clădirilor pe teren a avut în vedere fluxul tehnologic şi distanţele determinate de considerentele de prevenirea incendiilor, urmărindu-se realizarea unor indici de utilizarea terenului cît mai corespunzători.

În vederea generală a uzinei se poate observa în zona din dreapta construcţiile sectorului monomer, şi anume : corpul pentru arderea sulfului, depozit şi dizolvare bicarbonat, turn de evaporarea şi cristalizarea sulfatului de amoniu, gazometrele de hidrogen şi oxigen, depozitul de rezervoare pentru materii prime şi intermediare lichide, corpul lactamă, staţia de electroliză.

Corpul lactamă este o construcţie compusă din 3 părţi principale şi anume : partea în aer liber cuprinzînd instalaţiile de hidrogenare, dehidrogenare, distilarea anonei, producerea sulfatului de hidroxilamină, arderea amoniacului ; partea în construcţie închisă care cuprinde instalaţiile de oximare, transpoziţie, neutralizarea extracţiei, distilarea lactamei ; partea cu sala compresoarelor de hidrogen, de recirculaţie şi de amoniac.

În partea stîngă se află corpul polimer, construcţie cu o înălţime de circa 30 m, în care procesul de polimerizare şi de filare se desfăşoară pe verticală, de sus în jos şi continuă apoi pe orizontală pentru preparaţia textilă, respectiv etirarea, răsucirea şi bobinarea. Condiţiile climaterice au determinat alegerea unui sistem de construcţie complet închis, fără ferestre, în care se asigură un climat tehnologic optim şi în interiorul căruia, prin iluminat fluorescent, se asigură uniformitatea de iluminare în tot timpul orelor de lucru. Volumul construit al corpului polimeric este de circa 100 000 m^3.

Lucrările de construcţii şi montaj ale uzinei, realizate într-un timp foarte scurt, sînt terminate, diferite sectoare fiind în probe, iar linia de fibre fiind în producţie.

În conformitate cu sarcinile trasate de C.C. al P.M.R. şi Guvernul R.P.R., uzina de fibre sintetice urmează să producă în 1959 o cantitate de 1 000 t fibre sintetice.

UZINA DE SODĂ GOVORA – ROD AL COLABORĂRII ÎNTRE ŢĂRILE SOCIALISTE

Ing. T. Martin

Ţara noastră are toate condiţiile necesare pentru dezvoltarea unei puternice industrii chimice

(Din Raportul de activitate al Comitetului Central al Partidului Muncitoresc Romîn la Congresul al II-lea al Partidului).

Existenţa unei puternice baze de materii prime în R.P.R. a făcut ca să se hotărască linia dezvoltării industriei din ţara noastră către industrii chimice complexe.

Fabrica de antibiotice de la Iaşi şi Fabrica de superfosfat de la Năvodari reprezintă primele două uzine chimice date în funcţiune şi montate cu utilaj sovietic pe bază de proiecte sovietice.

Uzina de sodă Govora urmează să intre în acest an în probe tehnologice şi reprezintă o materializare a colaborării între ţările socialiste, la un grad de tehnică avansat şi de proporţii mari.

Comisia de proiectanţi sovietici, care a ajutat pe tehnicienii romîni în alegerea amplasamentului, a studiat mai multe variante pînă au ales amplasamentul Govora.

Crearea Uzinei noi de sodă ca unitate de export, concomitent cu dezvoltarea Uzinelor de produse sodice nr. 1 se înscrie în planul de dezvoltare a economiei naţionale a R.P.R. care se axează — după exemplul U.R.S.S. — pe următoarele principii :

— dezvoltarea cu precădere a industriei grele;
— dezvoltarea accelerată a industriei chimice ca o ramură importantă a industriei grele;
— dezvoltarea extracţiei de petrol şi gaze;
— electrificarea tuturor ramurilor economiei naţionale;
— avîntul continuu al ramurilor agriculturii;
— construirea rapidă a locuinţelor.

Atingerea, în anii viitori, a unei capacităţi sporite de sodă calcinată, la Uzina de produse Ocna Mureş, ca şi intrarea în producţie a Uzinei de sodă nr. 2 în 1960, indică paşii mari pe care îi face industria sodei în R.P.R.

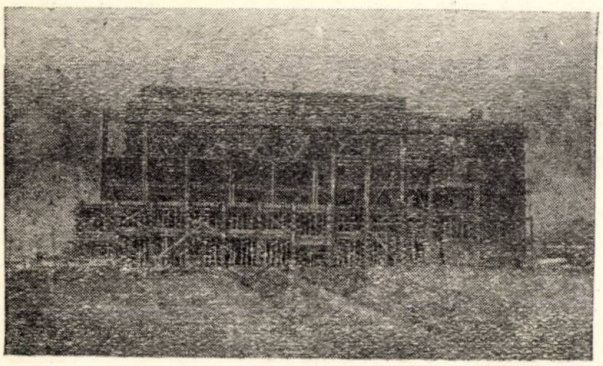


Fig. 1. Secţia de calcinare.

Dezvoltarea Uzinelor de produse sodice Govora pînă la 200 000 t/an, reprezintă etapele viitoare — şi contribuţia ţării noastre la întărirea lagărului socialist.

Exploatarea umedă a sării a permis extinderea invenţiei privind dizolvarea dirijată a sării în subteran, cu ajutorul sondelor. Această metodă a fost îmbunătăţită pe parcurs prin înlocuirea păcurii care congela, cu combustibil special sau calcaros, în vederea renunţării la staţiile de fluidizare. Controlul centralizat al exploatării reprezintă de asemenea un exemplu de aplicare a tehnicii noi în acest domeniu.

Exploatarea calcarului în cariera deschisă a fost proiectată de IPROCHIM, cu aplicarea treptei de exploatare înalte (40 — 50 m) şi, eventual, a metodei miile secunde.

Adaptarea excavatoarelor electrice de 3 m^3 şi a transportului cu autobasculante de 7 t pînă la funicularul pendular permit atingerea unui grad înalt de mecanizare la muncile cu volum mare de manoperă grea. Staţia de concasare şi sortare în treaptă permite livrarea către uzina de sodă a două sorturi de calcar calibrat, fapt care are ca urmare reducerea preţului de cost şi asigură funcţionarea în condiţii optime a cuptoarelor de var verticale. Funicularul care aduce calcarul la silozurile de încărcare în vagoane C.F.I. a fost proiectat pe stîlpi de beton, pentru a se reduce consumul de metal şi această soluţie a institutului I.P.C.I. este cu atît mai îndrăzneaţă cu cît terenurile din regiune sînt alunecătoare. Grija pentru om la exploatarea umedă a sării şi la exploatarea calcarului s-a manifestat în construirea blocurilor muncitoreşti şi a cantinei. Calea ferată industrială Govora — Băbeni — Bistriţa foloseşte la transportul calcarului, dar în acelaşi timp asigură ridicarea standardului de viaţă pe valea rîului Bistriţa, pînă la Horezul.

Mecanizarea descărcării calcarului a asigurat uşurarea muncii în acest punct greu, unde se manipulează la etapa I-a circa 1 000 t calcar pe zi. Cocsul se descarcă din vagon mecanizat şi se încarcă în schip cu ajutorul podului rulant.

Acest cocs este calibrat şi sortat în staţia nodală pentru a se respecta condiţiile de ardere a pietrei de var, stabilite teoretic.

Cuptoarele de var au dispozitive automate de încărcare cu ajutorul funicularului, pe cale

rigidă, şi s-au luat toate măsurile pentru evitarea intoxicării cu oxid de carbon.

Mecanismele de extracţie au electromotoare asincrone cu turaţie reglabilă prin telecomandă. Gazele sînt spălate şi curăţite în electrofiltru-scruber, formînd un singur agregat.

Purificarea saramurii se face continuu, după metoda sodă — var cu preîncălzire eventuală, pe baza cercetărilor savanţilor sovietici B o r i a c e k, G o l d s t e i n şi O v e c i k i n.

Elementul de bază al uzinei, absorberul, a fost ales de tipul cu răcire exterioară, ca la Uzina din Slaviansk şi amplasat în aceeaşi clădire cu două elemente de distilare, pentru a reduce rezistenţa circuitelor de gaze şi pentru a scurta lungimea conductelor. S-a mărit productivitatea liniei tehnologice, prin montarea pompelor de vid corespunzătoare şi ridicarea presiunii la partea inferioară a distilatorului.

Clădirea coloanelor, a compresoarelor şi absorbţia este făcută din elemente tipizate, conform studiilor savanţilor N. B a g u z o v şi L. L a n d a u.

Coloanele de carbonatare, de productivitate mare au permis montarea a numai cinci coloane de producţie

S-a prevăzut montarea distilaţiei lichidelor slabe, simultan cu mărirea capacităţii de producţie a liniei tehnologice.

Au fost aplicate măsurile de protecţie contra coroziunii aparatelor, preconizate de R u d i n s c h i, prin dozarea sulfurii de sodiu şi folosirea eventuală a apelor amoniacale de cocserie.

Se evită apariţia fierului în produsul finit şi s-au luat măsuri speciale de spălare a bicarbonatului de sodiu brut, pe filtre cu condens, pentru a folosi soda caustică lichidă în industria fibrelor sintetice textile.

Bilanţul termic a fost studiat cu o deosebită grijă, iar la calcinatoare s-au prevăzut instalaţii recuperatoare de căldură, pentru preîncălzirea aerului de combustie.

Centrala electrică de termoficare proiectată şi livrată de C.S.R. aduce o serie de soluţii noi, specifice termoficării industriei chimice, dintre care citäm :

— folosirea transformatorilor de abur pentru livrarea aburului tehnologic la secţiile ce nu returnează condens ;

— supraîncălzirea aburului prin amestec cu abur laminat, pentru a se asigura temperatura de 325°C, cerută aburului de 13 ata care alimentează compresoarele ;

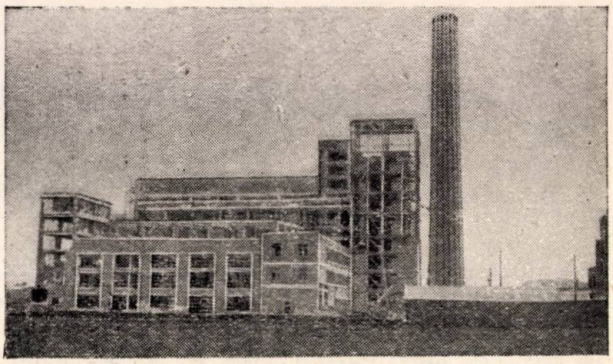


Fig. 2. Termocentrala — camera de comandă.

— prepararea termică a apei de adaos, prin staţii de vaporizare cu efect multiplu, care să completeze lipsa de condens din circuitul de alimentare al cazanelor ;

— montarea instalaţiilor de deferizare, curăţire şi control a condensului returnat din uzina chimică ;

— adaptarea unor cazane de debit mare — 100 t/h —, cu parametri ridicaţi (61 ata, 500°C), care au asigurat un randament ridicat la trei feluri de combustibil (lignit, păcură, gaze de sondă) ;

— epurarea mecanică şi electrostatică a gazelor arse ce se evacuează din C.E.T. ;

— epurarea apei cu schimbători de ioni, după o coagulare şi filtrare mecanică rapidă ;

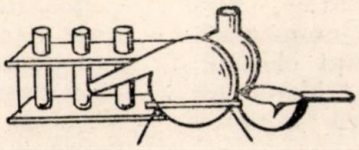
— montarea în centrală a unor turbine de contrapresiune, pentru nevoile proprii, simultan cu o turbină de condensaţie şi prize care constituie rezerva ;

— legarea uzinei chimice şi a C.E.T. la sistemul energetic, pentru a avea energie în caz de avarie.

Construirea unei colonii de primă intervenţie în apropierea uzinei şi a unui cartier muncitoresc sînt un indiciu asupra grijei pe care partidul şi guvernul o are pentru nivelul de trai al muncitorilor.

Creată prin colaborarea tehnicienilor sovietici, cehoslovaci şi romîni, Uzina de sodă este o primă etapă în construirea unui complex industrial de chimizare a sării, calcarului şi gazelor de sondă.

Activitatea neobosită a muncitorilor, tehnicienilor şi inginerilor, care construiesc şi montează această uzină, este o garanţie că industria romînească de sodă va ajunge, în scurt timp, la nivelul ţărilor celor mai industrializate depăşind producţia multor ţări capitaliste.



COMBINATUL CHIMIC BORZEŞTI, REALIZARE IMPORTANTĂ A REGIMULUI DE DEMOCRAŢIE POPULARĂ

Ing. S. Costache

Conform Hotărîrii Congresului al II-lea P.M.R. *„gazul metan va fi folosit mai mult decît pînă acum ca materie primă pentru industria chimică. El este cea mai ieftină materie primă pentru fabricarea maselor plastice şi pentru industria îngrăşămintelor azotoase, care vor fi produse în cantităţi însemnate"*.

Baza tehnico-materială a construcţiei socialismului o constituie marea industrie şi agricultura mecanizată.

Veriga de bază în economia socialistă o constituie industria grea. Una din ramurile conducătoare ale industriei grele este industria chimică, ramură importantă a industriei grele.

Industria chimică şi procedeele chimice au pătruns aproape în toate domeniile de activitate ale omului; ea se face mereu prezentă în viaţa de toate zilele.

Valorificarea bogăţiilor naturale ale solului şi subsolului se face prin chimizare.

În R.P.R. există baze de materii prime pentru dezvoltarea industriei chimice, după cum a arătat tov. Gh. Ghorghiu-Dej în raportul politic ţinut în faţa primului Congres al Partidului din 21 februarie 1948 : „Condiţiile naturale pentru dezvoltarea industriei sînt foarte favorabile în ţara noastră. Ele ne permit crearea unei puternice industrii chimice bazată pe gazul metan, ţiţei, cărbuni şi sare".

Sarea, de care dispune ţara noastră, se găseşte în cantităţi, mari, permiţîndu-ne să dezvoltăm o puternică industrie de produse clorosodice. Ritmul de dezvoltare în ultimii ani al industriei de produse sodice şi clorosodice a necesitat aplicarea metodei de extracţie a sării pe cale umedă, fiind mai economică.

Prin electroliza saramurii se obţine soda caustică, clor şi hidrogen, iar prin electroliza sării topite se obţine sodiu metalic şi clor.

Din punctul de vedere economic al ritmului de dezvoltare, al capacităţii de producţie şi al utilizărilor, în prezent industria clorului ocupă al şaselea loc, fiind depăşită numai de industria produselor petroliere, a acidului sulfuric, a îngrăşămintelor, a sodei calcinate şi a amoniacului.

Folosirea clorului la fabricarea hîrtiei, maselor plastice, textilelor, solvenţilor, insecticidelor, ierbicidelor, produselor farmaceutice, pigmenţilor, detergenţilor sintetici, demonstrează într-o măsură suficientă importanţa clorului, care pînă acum 20 de ani era considerat un reziduu la fabricarea electrolitică a sodei caustice.

Dezvoltarea vertiginoasă a industriei clorului în ţara noastră este o realizare a regimului de democraţie populară.

Capacitatea de producţie a instalaţiilor de fabricare a clorului, pînă la finele celui de-al doilea cincinal, va creşte de zece ori faţă de producţia din 1938. Marele Combinat Chimic de la Borzeşti va utiliza această materie primă la fabricarea pe cale electrochimică a sodei caustice şi a clorului.

Clorul produs va fi consumat în întregime la fabricarea hexacloranului utilizat pentru combaterea dăunătorilor, la fabricarea 2,4-D (acidul 2,4-diclorfenoxiacetic) folosit pentru distrugerea buruienilor din culturile cerealiere, la fabricarea NIUIF-lui pentru combaterea mălurii de cereale, la fabricarea clorurii de aluminiu necesară sintezelor organice în plină dezvoltare în ţara noastră, la fabricarea clorurii de var utilizată ca material de înălbire şi ca dezinfectant, la fabricarea monoclorbenzenului utilizat la fabricarea coloranţilor şi la fabricarea insecticidelor.

A doua materie primă care va fi utilizată pe o scară largă va fi gazul natural. Înaintea ultimului război mondial, gazul natural era folosit drept combustibil, ca sursă de hidrogen pentru fabricarea amoniacului şi a negrului de fum.

Valorificarea chimică a gazului natural, care este foarte pur, este o realizare a regimului de democraţie populară.

O valorificare cu importante consecinţe pentru dezvoltarea industriei de sinteză organică în ţara noastră o constituie obţinerea acetilenei din gaz natural, prin cracare electrică, procedeu pus la punct în industrie prin efortul susţinut al unui colectiv de specialişti romîni. Plecînd de la acetilenă şi clor, se va fabrica clorura de polivinil — masă plastică avînd întrebuinţări largi în electrotehnică, construcţii şi ca bunuri de larg consum. Tot din aceste materii prime se vor fabrica solvenţi, ca : tetracloretanul, tricloretilena şi clorura de metilen.

În afară de aceste produse, în profilul combinatului vor intra şi o serie de produse petrochimice avînd la bază gazele petrolifere de la rafinării, cum şi clorul electrolitic.

Realizarea Combinatului Chimic de la Borzeşti a fost posibilă datorită ajutorului neprecupeţit acordat de Uniunea Sovietică. Astfel, proiectele uzinei de sodă caustică şi produse clorurate au fost întocmite în întregime de institutele de proiectări din U.R.S.S.

Pentru proiectarea fabricii de clorură de polivinil, care se face de către IPROCHIM, Uniunea Sovietică a pus la dispoziție materialul documentar și ajutorul tehnic al specialiștilor săi. Utilajele din Uniunea Sovietică sosesc mereu pe șantier, atît pentru soda caustică, cît și pentru clorura de polivinil.

De remarcat este faptul că pe o scară largă s-au utilizat prefabricate din beton. Realizările muncitorilor, tehnicienilor și inginerilor de pe șantier sînt o dovadă vie a sprijinului pe care-l aduc zi de zi la dezvoltarea economiei naționale.

Pe șantier se desfășoară o muncă intensă de construcții și montaj.

Prin elanul muncitorilor și tehnicienilor constructori, prima unitate a combinatului — fabrica de oxigen — a și intrat în funcțiune.

Rînd pe rînd vor intra în producție mereu alte secții, iar la sfîrșitul anului 1960, prin volumul său de producție, Combinatul Chimic de la Borzești va fi cea mai mare unitate de acest fel în sud-estul european.

O NOUĂ RAMURĂ A INDUSTRIEI CHIMICE ÎN R.P.R. — INDUSTRIA CAUCIUCULUI SINTETIC

Ing. A. Moldoveanu

Dezvoltarea rapidă a industriei chimice din patria noastră în anii puterii populare se exprimă sintetic în creșterea de peste 10 ori a nivelului producției în 1959, față de 1938.

Acest salt realizat într-un timp foarte scurt, în ultimii 10 ani, arată preocuparea Partidului Muncitoresc Romîn și a Guvernului Republicii Populare Romîne, de a accelera creșterea producției acelor ramuri ale economiei naționale pentru care dispunem de bogate resurse naturale și care au fost neglijate de burghezia romînă în goana ei după profit, obținut ușor, prin sărăcirea oamenilor muncii și infeudarea țării capitalului străin.

Au apărut noi industrii foarte importante pentru economia națională și pentru ridicarea continuă a nivelului de trai al oamenilor muncii o dată cu dezvoltarea și modernizarea industriei vechi, moștenite de la burghezie.

Este suficient să amintim industria de îngrășăminte agricole, fibre sintetice, mase plastice, medicamente, coloranți, etc. Hotărîrile Congresului al II-lea al P.M.R. au dat un impuls puternic dezvoltării industriei chimice din R.P.R. Ele prevăd necesitatea acordării unei atenții deosebite dezvoltării industriei chimice în anii următori și trecerea de îndată la construirea unor mari unități atît în industria chimică de bază, cît și în industria chimică de sinteză.

Între aceste mari unități ale industriei chimice de sinteză este prevăzut și Combinatul de Cauciuc Sintetic și Produse Petrochimice, a cărui construcție se desfășoară în al doilea an, într-un ritm intens, la Borzești.

Importanța cauciucului în economia mondială poate fi ilustrată prin creșterea vertiginoasă a producției și consumului său în ultimii 50 de ani. De la 95 mii tone pe an cît reprezenta producția de cauciuc în 1910, numai cauciuc natural, s-a ajuns în 1958, la o producție de circa 3 500 000 t, din care circa 60% reprezintă cauciuc natural și circa 40% cauciuc sintetic.

Se prevede ca în următorii 5—6 ani consumul mondial să crească încă la circa 5 000 000 t, din care peste 60% va fi cauciuc sintetic.

Tehnica modernă necesită cantități din ce în ce mai mari de cauciuc, îndeosebi pentru mecanizarea transporturilor, tractoare, mașini de ridicat, excavatoare și alte mașini mobile, pentru furtunuri, curele de transmisie, plăci izolatoare, cabluri electrice și o serie de alte articole tehnice. Cantități însemnate de cauciuc se folosesc în industria bunurilor de consum pentru fabricarea unei game tot mai largi, de asemenea bunuri pentru îmbrăcăminte, încălțăminte, articole sanitare etc.

Industria cauciucului sintetic a apărut și a luat o mare dezvoltare în ultimii 27 de ani, ca urmare a necesităților crescînde de cauciuc, care nu pot fi asigurate de plantațiile de cauciuc natural și care constituie un monopol exclusiv al cîtorva țări.

Marele merit al Uniunii Sovietice este de a fi fost prima țară din lume care a realizat acum 26 de ani fabricarea pe scară industrială a cauciucului sintetic pe baza unui procedeu original, pornind de la alcool etilic, elaborat de savantul sovietic S. V. Lebedev.

După U.R.S.S., în Germania, în pragul celui de-al doilea război mondial și în S.U.A. și Canada, în timpul războiului, s-au construit uzine de cauciuc sintetic, pe alte procedee și pornind de la alte materii prime.

În decursul scurtei sale istorii, producția de cauciuc sintetic a realizat multe sortimente, dintre care unele au găsit o întrebuințare generală, înlocuind cauciucul natural, folosindu-se fie singur, fie în amestec cu cauciucul natural, sortimente cunoscute sub numele de cauciucuri cu destinație universală, cum sînt de pildă cauciucurile butadien-stirenice și butadien-metil-stirenice, iar altele sînt utilizate pentru fabricarea unor anumite produse, cunoscute sub numele de cauciucuri cu destinație specială, ca de pildă cauciucul butil, cauciucul nitrilic etc.

Cauciucurile cu destinație universală, care reprezintă ponderea cea mai mare în fabricarea cauciucurilor sintetice, sînt copolimeri ai butadienei cu stiren sau metil-stiren care cuprind, în cea mai mare parte, circa 70% butadienă și circa 30% stiren sau metil-stiren.

În fabricarea principalului monomer, butadiena, ca materii prime se folosesc: alcool etilic (din cereale și, în ultimul timp, din ce în ce mai mult înlocuit cu alcool etilic sintetic), acetilena (obținută din carbură de calciu, și care este înlocuită azi din ce în ce mai mult de gaz metan), butan din gazele de sondă, butilene separate din gazele de rafinărie, fracții de butan-butilene separate din gazele de rafinărie (cracare).

Din toate acestea, gazele petrolifere constituie astăzi sursa cea mai însemnată și mai economică de obținere a butadienei.

La baza proiectului primei uzine de cauciuc sintetic ce se construiește în Republica Populară Romînă, la Borzești, a fost pusă fabricarea cauciucului butadien-metil-stirenic, butadiena obținîndu-se din *n*-butan și fracția butan-butilenă furnizată de rafinăria vecină.

Astfel se realizează cea mai economică investiție pentru obținerea cauciucului sintetic, care va asigura nevoile crescînde ale economiei naționale în cauciuc, constituind totodată și un valoros produs pentru export, din disponibilul ce se prevede.

Pentru economia națională, valorificarea pe această cale a gazelor petrolifere duce la o creștere a valorii acestora de circa 40 de ori (avînd în vedere prețurile actuale estimate ale gazelor respective și ale cauciucului sintetic).

Butadiena se va obține prin dehidrogenarea în două trepte a *n*-butanului în reactoare adiabatice. Prima dehidrogenare a butanului în butilene este prevăzută a se realiza în reactoare cu catalizatori în formă de praf, în pat fluid.

Alegerea α-metilstirenului ca al doilea monomer în fabricarea cauciucului nostru este, de asemenea, indicată atît sub raportul calităților sale tehnologice, cît și sub raportul unei eficacități economice superioare față de utilizarea stirenului.

α-Metilstirenul se va obține prin alchilarea benzenului cu propilenă și dehidrogenarea produsului intermediar format — cumen — în reactoare adiabatice.

Ambele produse vor fi furnizate de rafinării, benzenul de la Ploești și Borzești, iar propilena de la Rafinăria din Borzești, sub formă de fracție propan-propilenă.

α-Metilstirenul se comportă în procesul de fabricație, mai ales la recuperarea monomerilor nereacționați la polimerizare, mai bine ca stirenul, evitînd o serie de greutăți provocate de acesta din urmă din cauza autopolimerizării lui în coloanele de degazare a latexului.

Cauciucul obținut prin copolimerizarea butadienei și a metilstirenului are practic aceleași calități ca și cauciucul butadien-stirenic, rezultatele tuturor probelor din ambele cauciucuri fiind foarte apropiate.

Prin alegerea α-metilstirenului ca al doilea monomer se realizează însă și un alt rezultat economic important. Produsul intermediar ce se obține la fabricarea lui, și anume izopropilbenzenul sau cumenul, servește totodată ca bază pentru obținerea altor doi produși foarte importanți, fenolul și acetona, după un procedeu modern și foarte economic, prin oxidarea cu aer a izopropilbenzenului și scindarea catalitică a hidroperoxidului format.

În acest mod, în cadrul aceluiași combinat se vor realiza 50 000 t/an fenol și 11 000 t/an acetonă.

Fenolul obținut va servi ca materie de bază în industria firelor și fibrelor sintetice de tip relon, a maselor plastice, insecticide etc., iar acetona ca solvent și bază pentru numeroase sinteze organice.

Copolimerizarea butadienei și a α-metilstirenului se realizează în emulsie, la temperatura de +5°, în proces continuu, folosind drept inițiator al reacției hidroperoxidul de izopropilbenzen, care se realizează în cadrul aceluiași combinat și un sistem redox activ.

Procedeul la „rece" (+5°), are avantajul față de cel „cald" de a realiza o structură mai omogenă a cauciucului, evitîndu-se formarea de lanțuri moleculare scurte alături de cele lungi, ceea ce are o importanță deosebită pentru calitatea cauciucului, pentru proprietățile sale fizico-mecanice.

Pe baza rezultatelor cercetărilor întreprinse în U.R.S.S., Republica Democrată Germană și în alte țări, există posibilitatea de a regla procesul de polimerizare, astfel ca să se obțină ca produs final un cauciuc moale, care să nu mai necesite termoplastifiere oxidativă.

Se prevede, de asemenea, posibilitatea de a se fabrica cauciuc cu ulei, cu un adaos de 15% —17% ulei mineral, care, avînd aceleași proprietăți fizico-mecanice și chimice ca ale cauciucului fără ulei, asigură o prelucrare mai bună, mai ușoară, în industria prelucrătoare, avînd totodată avantajul unui preț de cost mai mic.

Dacă întreaga producție a Combinatului de Cauciuc ar fi realizată sub forma de cauciuc cu ulei, capacitatea crește de la 50 000 t/an la circa 60 000 t/an, fără nici o investiție suplimentară.

În realizarea acestei noi mari unități a industriei chimice, un rol deosebit de însemnat îl are sprijinul multilateral pe care-l primim din partea marii noastre prietene, Uniunea Sovietică.

Așa cum arată tov. Gheorghe Gheorghiu-Dej la Plenara C.C. al P.M.R. din 26—28 noiembrie 1958:

„În cadrul relațiilor frățești de colaborare și într-ajutorare tovărășească bazate pe principiul internaționalismului proletar, țara noastră a primit și primește un sprijin deosebit de puternic din partea U.R.S.S. prin livrări de utilaje și echipamente industriale de prim ordin pentru fabrici și uzine, livrări de minereu de fier, fontă, cocs, metale și mașini, necesare înfăptuirii programului nostru de industrializare.

În baza acordului economic încheiat în decembrie 1956, U.R.S.S. ne-a acordat credite importante în instalații și utilaj, necesare dezvoltării industriei noastre chimice".

În acest cadru se include și ajutorul pentru construirea Combinatului de Cauciuc Sintetic și Produse Petrochimice, pentru care primim din U.R.S.S. proiecte, utilaje, asistență tehnică și posibilitatea specializării unui număr de ingineri, tehnicieni și muncitori de înaltă calificare în uzinele din U.R.S.S.

Trebuie să menționăm aportul adus de Institutul de Proiectare de specialitate „GHIPROCAUCIUC" din Moscova, la alegerea celor mai raționale procese tehnologice și la rezolvarea problemelor de ansamblu ale Combinatului. Printr-o bună colaborare cu Institutul de Proiectări din București, s-a reușit ca cea mai mare parte a proiectelor de construcții să se execute de IPROCHIM, cîștigîndu-se un timp prețios.

Proiectul instalațiilor de fenol și acetonă se elaborează de IPROCHIM, pe bază de material documentar și ajutor tehnic primit din U.R.S.S.

Prin hotărîrea Partidului și Guvernului de a amplasa Combinatul de Cauciuc Sintetic la Borzești, alături de Rafinăria nr. 10, Termocentrala și Combinatul Chimic Borzești, se realizează o strînsă cooperare între uzine, care are ca rezultat obținerea unei eficacități economice superioare a întregului complex industrial Borzești.

Prin proiect se rezolvă aceste sarcini de cooperare, Combinatul de Cauciuc preluînd gazele rezultate din rafinărie și returnînd pentru alte utilizări gazele reziduale ce nu pot fi valorificate în cadrul Combinatului. De la Combinatul Chimic se vor primi sodă, clorură de aluminiu și se propune pentru viitor valorificarea de către acesta a unor gaze reziduale de la Combinatul de Cauciuc.

În perspectivă se prevede o folosire mai deplină și rațională a gazelor reziduale rezultate din fabricarea cauciucului sintetic. Astfel din izobutilenă și, în completare a cantității necesare, din izobutan, prin dehidrogenarea acestuia, se va putea realiza un sortiment nou de cauciuc foarte valoros, cauciucul butil, cu cheltuieli mai mici de investiții, integrîndu-se Combinatului de Cauciuc.

Cauciucul butil se poate realiza prin copolimerizarea la —80°, —100° a izobutilenei cu un adaos de 1—3% izopren.

Termocentrala asigură tuturor unităților energia electrică, aburul și apa caldă necesară, obținînd o valorificare maximă prin utilizarea în întregime a disponibilului de energie.

O serie de utilități de mare importanță se realizează de la început pentru nevoile întregului complex, precum instalațiile de apă, canalizare, epurare a apelor reziduale, drumuri, căi ferate și altele.

Utilajul este livrat în cea mai mare parte de U.R.S.S. și alte țări prietene, iar o parte se fabrică în țară.

Pînă acum s-au primit din Uniunea Sovietică însemnate cantități de utilaj și materiale pentru montaj.

Desfășurarea lucrărilor de construcție a permis începerea lucrărilor de montaj de la sfîrșitul trim. I, care iau amploare în trim. III și IV ale acestui an.

Majoritatea secțiilor Combinatului fiind gata „de roșu" în acest trimestru, se deschide larg frontul de montaj al instalațiilor în clădiri și în aer liber.

Sprijinul Uniunii Sovietice se face simțit pe șantier și prin prezența specialiștilor sovietici care ajută la efectuarea într-un ritm mai intens a lucrărilor de montaj și la buna execuție a acestora.

Mii de muncitori, tehnicieni și ingineri de pe șantierele Combinatului de Cauciuc își unesc eforturile pentru realizarea chemării Partidului de scurtare a termenului de construcție și montaj, sub conducerea organizațiilor de partid.

Într-un timp relativ scurt (de la începerea primelor clădiri industriale se împlinesc în august 15 luni), pe teritoriul Combinatului de Cauciuc s-au ridicat cea mai mare parte a clădirilor secțiilor de fabricație și se realizează instalațiile subterane și aeriene.

Înfăptuiri similare sînt și pe celelalte șantiere ale complexului industrial Borzești.

Toate vorbesc despre politica justă, înțelepciunea, concepția largă, capacitatea de organizare și mobilizare a Partidului Muncitoresc Romîn, conducătorul încercat al poporului nostru pe drumul construirii socialismului în patria noastră.

SCURTAREA TIMPULUI DE DARE ÎN FUNCȚIUNE A UZINELOR CHIMICE

Ing. I. Schip

Director tehnic al Institutului de Proiectări Chimice

Industria chimică din Romînia capitalistă era o industrie înapoiată. În anii puterii populare, producția globală a industriei chimice a luat un mare avînt, crescînd de opt ori față de nivelul din 1938. S-au creat ramuri noi de producție, și anume industriile de: îngrășăminte chimice, mase plastice, medicamente de sinteză, fibre și fire sintetice etc.

La acest fapt au contribuit în mare măsură realizarea unor unități noi, reconstruirea și modernizarea întreprinderilor vechi, construirea unor secții noi de fabricație etc.

Sînt cunoscute unitățile noi importante, realizate în acești ani în sectorul chimic, ca: Întreprinderea „Argeșul", Întreprinderea „Carbochim", Fabrica de Antibiotice, Combinatul chimic „I. V. Stalin", Uzina de acid sulfuric și superfosfat, Fabrica de negru de fum etc. De asemenea, investițiile realizate pentru reconstrucția Uzinelor de îngrășăminte „Petre Poni", Uzinelor chimice-Turda, Uzinelor de produse sodice Ocna Mureș, Uzinelor „21 Decembrie", Combinatului chimic „Karl Marx", au creat de fapt noi unități la nivelul tehnicii moderne.

Congresul al II-lea al P.M.R. a trasat sarcina creșterii continue și într-un ritm accelerat a industriei chimice.

Planul de Stat pe anul 1959 marchează o creștere de circa 26% față de 1958. Aceasta se realizează prin folosirea mai bună a instalațiilor existente, precum și prin intrarea în funcțiune a unor noi capacități de producție.

Industria chimică primește 20% din volumul total al investițiilor industriale, ceea ce înseamnă o creștere cu 50% față de anul 1958. În acest an vor intra în funcțiune Secția de îngrășăminte azotoase și Secția de fenol de la Combinatul chimic nr. 1, Secția de mase plastice de la Uzinele Chimice-Turda, noi secții de coloranți și alte instalații care vor da economiei naționale în 1959 un spor de producție în valoare de 600 mil. lei.

Pentru următorii ani se prevăd a fi puse în funcțiune un număr important de uzine, fabrici și secții noi, ca: o nouă fabrică de îngrășăminte azotoase, noua unitate de fibre sintetice de tip Rolan, Combinatul de cauciuc sintetic, Uzina de produse sodice nr. 2, unități noi de producere și prelucrare a maselor plastice și alte unități care vor dezvolta în mod deosebit producția industriei chimice, bazîndu-se pe bogatele resurse de materii prime de care dispune țara noastră.

În expunerea făcută la Ședința Plenară a C.C. al P.M.R. din 26—28 noiembrie 1958, tovarășul Gh. Gheorghiu-Dej arată care este sarcina principală în vederea realizării Directivelor Congresului al II-lea al P.M.R., în ce privește investițiile în industria chimică: *„În vederea sporirii mai rapide a capacităților de producție și a măririi eficacității economice a investițiilor, se prevede scurtarea timpului de dare în funcțiune a fabricilor și uzinelor a căror construire este în curs și concentrarea eforturilor către terminarea șantierelor începute".*

Sarcina scurtării timpului de dare în funcțiune a uzinelor este în centrul atenției tuturor lucrătorilor din industria chimică. Această sarcină complexă privește întregul ansamblu de măsuri care se iau în realizarea investițiilor, privește întregul sistem economic care ia parte la pregătirea, concepерea, proiectarea, executarea și darea în exploatare a investițiilor.

Pentru a realiza această sarcină există condițiile create, prin aceea că lucrătorii din industria chimică cunosc în momentul de față nivelul tehnicii mondiale, atît în domeniul industriei chimice, cît și în celelalte domenii tehnice care concură la construirea noilor unități. Lucrătorii industriei chimice se folosesc de bogata experiență sovietică, de colaborarea și ajutorul multilateral dat de Uniunea Sovietică, de colaborare cu celelalte țări socialiste, avînd și o experiență proprie în proiectarea și realizarea unităților chimice.

Este suficient să citățm pe această linie sprijinul primit de la proiectanții sovietici la proiectarea Uzinei de acid sulfuric și îngrășăminte, a Uzinei de sodă Govora, a Fabricii de antibiotice, a Combinatului chimic Borzești, Combinatului de îngrășăminte azotoase Roznov etc.

Pentru unele investiții, proiectarea este condiționată de cercetare, în special sub aspectul punerii la punct a procesului tehnologic, fie pentru faze întregi, fie numai pentru unele domenii limitate și mai cu seamă de stabilire a unor parametri ai procesului tehnologic în funcție de caracteristicile materiilor prime locale, de aparatura și utilajul ce se uzinează în țară etc.

Astfel, în realizarea investițiilor privind secția de acetilenă, secțiile de coloranți de la „Colorom" etc. colaborarea cercetătorilor de la Institutul de cercetări chimice — ICECHIM — a fost deosebit de rodnică.

Concursul cercetătorilor este de multe ori hotărîtor în realizarea sau scurtarea termenului de punere în funcțiune. Astfel, punerea în funcțiune a unei noi secții de acetat de polivinil de la Stația experimentală nr. 1 este legată de stabilirea unor parametri privind uscarea produsului. Rezolvarea rapidă de către cercetători a acestei probleme și punerea la dispoziție a parametrilor necesari pentru proiectarea utilajelor va conduce la scurtarea timpului necesar pentru darea în funcțiune a instalațiilor.

Sub acest aspect, pentru rezolvarea completă și operativă a problemelor este necesară colaborarea proiectanților cu cercetătorul, în timpul acțiunii de cercetare și în timpul proiectării, cînd procesul tehnologic stabilit se materializează. În acest fel se pot evita eventuale erori și se realizează o punere rapidă în funcțiune. Astfel, greutățile care au existat la punerea în funcțiune a instalației de detergenți la Uzina Petrochimică nr. 2 au putut fi înlăturate printr-o strînsă colaborare, la punerea în funcțiune, cu cercetătorul.

Proiectarea are un rol deosebit de important în ce privește scurtarea timpului de dare în funcțiune a uzinelor chimice. În cele mai multe cazuri se poate afirma că soluțiile cele mai simple, cele mai economice și care folosesc tehnica cea mai modernă sînt cele care asigură o durată redusă de execuție a investiției și intrarea rapidă în funcțiune. Durata de execuție a unei lucrări este condiționată și de parametri care condiționează alegerea unui bun amplasament, prin găsirea unui teren la care lucrările de alimentare cu apă, legarea la căile de comunicații etc., să fie cît mai reduse, terenul de fundație să permită rezolvări ușoare etc.

În cazurile cînd amplasarea lîngă sursele de materii prime necesită din punct de vedere economic un anumit amplasament, este necesar ca rezolvarea problemelor de alimentări, legături etc. să se facă cu prioritate pentru a grăbi timpul de desfășurare a lucrărilor și punerea în funcțiune.

Astfel, s-a procedat la amplasarea Combinatului de celuloză din stuf de la Chiscani, realizîndu-se cu prioritate legătura de cale ferată, alimentarea cu energie electrică și legătura cu transportul pe Dunăre.

In mod special realizarea surselor de energie înaintea executării lucrărilor de construcție, și în orice caz cu suficient timp înainte de punerea în funcțiune, este o condiție necesară pentru realizarea termenelor. Astfel, astăzi intrarea în producție a Uzinei de fibre sintetice Rolan, precum și desfășurarea în bune condiții a lucrărilor șantierului Combinatului de îngrășăminte azotoase Roznov, este condiționată de predarea urgentă a proiectelor centralei termoelectrice și a executării rapide a acestei lucrări importante.

La alegerea soluțiilor de către proiectant, în afară de celelalte comandamente între care cel economic este principal, un rol important îl are alegerea acelor soluții care să conducă la timpul cel mai scurt de execuție atît pe șantier, cît și în uzinele furnizoare de utilaje. Soluțiile simple și clare conduc la rapiditate mare în execuție. Acest lucru este valabil pentru toate părțile proiectului, mai cu seamă pentru partea de construcții care cere un volum ridicat de materiale, cel mai lung timp de lucru pe șantier și care condiționează atacarea lucrărilor de instalații și montaj.

Putem arăta că intrarea în funcțiune a unor investiții în ritm rapid se datorește, într-o măsură, soluțiilor date de proiectanți. Astfel, realizarea în timp scurt a cuptorului nou de carbid de la Combinatul chimic „Karl Marx" s-a putut realiza și din cauză că soluțiile privind atît construcțiile tehnologice, cît și cele auxiliare, au fost clare, simple și totodată alese corespunzător, așa încît lucrările au putut fi industrializate prin folosirea rațională a prefabricatelor. Soluții care permit industrializarea construcțiilor, folosirea elementelor prefabricate din beton armat, mecanizarea lucrărilor, conduc pe lîngă economii de materiale și la un timp minim de execuție.

La construcțiile noi din industria chimică, în special în ultimii ani, s-a urmărit să se folosească prefabricate acolo unde, din punct de vedere economic, este rațională folosirea lor, izbutindu-se astfel să se grăbească și pe această cale ritmul de execuție. Astfel, s-a folosit tehnica nouă în domeniul construcțiilor la Uzinele Chimice Turda, Combinatul Chimic nr. 1, Combinatul Chimic „Karl Marx" etc.

În industria chimică un element care poate grăbi ritmul de punere în funcțiune este și acela de amplasare cît mai frecventă a utilajelor în aer liber sau pe schelete și eliminarea, pe cît posibil, din ce în ce mai accentuată, a clădirilor închise. Aceasta, pe lîngă excluderea unui șir de lucrări de construcție, instalații de încălzire, ventilație etc., grăbește mult ritmul de lucru și apropie termenul de punere în funcțiune a fiecărei secții. Proiectanții au ales asemenea soluții la multe din instalații, cum a fost la Colorom, Turda, Combinatul de îngrășăminte azotoase Roznov etc.

Legată de problema alegerii soluțiilor este problema alegerii materialelor pentru construcții, instalații, ca și pentru confecționarea utilajelor. Greutăți în executarea lucrărilor și deci întîrzieri în punerea în funcțiune se datoresc și alegerii unor materiale deficitare, în special pentru instalații sau pentru confecționarea utilajelor. Grija proiectantului, consultarea sa permanentă cu organele de execuție și aprovizionare, conduc la alegerea celor mai adecvate materiale și crează condiții de lucru rapid în șantiere și uzine.

Proiectanții se străduiesc ca prin calitatea proiectelor, claritatea redactării planșelor, a detaliilor de execuție, prin concordanța între planuri, între acestea și piesele economice ale proiectului, să se creeze șantierului condițiile necesare desfășurării lucrărilor într-un ritm rapid, pentru a se înlătura orice piedici care ar crea stagnări în lucru și ar conduce la îndepărtarea termenului de punere în funcțiune.

Deosebit de important în imprimarea unui ritm ridicat de desfășurare a lucrărilor este faptul de a se elabora un bun proiect de organizare de șantier și de a se respecta acesta în executarea lucrărilor. Acest proiect trebuie să țină seama de folosirea celor mai avansate metode de construcții, de o bună mecanizare a lucrărilor, să stabilească etape de desfășurarea executării fiecărui obiect, în așa fel încît să se obțină o desfășurare armonioasă a întregului șantier.

Executarea unor unități din industria chimică a dovedit posibilitatea realizării lucrărilor în termene scurte. Astfel, realizarea Uzinei de fibre sintetice Relon, și în special a corpului principal de fabricație, a demonstrat că se pot realiza de către constructorii noștri lucrări în ritm rapid.

În vederea desfășurării din plin a șantierului, de la bun început este necesar ca timpul de amorsare a lucrărilor să fie redus la minimum. În acest scop trebuie asigurate muncitorilor, constructorilor și monteurilor care vin pe șantiere condiții bune de viață și muncă. S-a părăsit vechea metodă de a construi multe barăci în care să fie cazați muncitorii și se urmărește construirea în primul rînd a locuințelor destinate lucrătorilor din uzine, locuințe în care în perioada existenței șantierului sînt cazați muncitorii constructori. Locuințele care se construiesc pe lîngă marile unități ale industriei chimice folosesc la ridicarea orașelor respective. Construcțiile de locuințe ale viitorilor lucrători chimiști din orașele Piatra Neamț, Onești, Brăila, Craiova etc. servesc în momentul de față pentru cazarea lucrătorilor din construcții, care construiesc noile unități moderne ale industriei chimice.

Pentru aceasta este necesar să existe întocmite planuri de sistematizare ale orașelor, acțiune la care aportul principal trebuie să-l dea Institutul de studii pentru construcții, arhitectură și sistematizare — ISCAS. Astfel, pentru Combinatul de chimizare complexă a gazului metan din Oltenia, în urma hotărîrii conducerii partidului și guvernului privind amplasarea sa în această regiune, este necesar să se intensifice construirea de locuințe în orașul Craiova. De aceea, trebuie ca ICSOR să definitiveze în scurt timp planul de sistematizare a acestui oraș, ținînd seama de perspectivele dezvoltării sale economice și culturale.

Colaborarea dintre proiectanți, beneficiari și constructori este o pîrghie importantă în desfășurarea în ritm rapid a șantierului.

Elaborarea diverselor părți ale proiectului urmărește, pe lîngă succesiunea derivată din metoda de calcul și proiectare, și necesitatea de a se asigura șantierele cu proiectele necesare pentru diversele sale faze de lucru.

Din acest punct de vedere este important ca în desfășurarea lucrărilor să se respecte principiul stabilit pentru construcția uzinelor chimice, în ce privește desfășurarea lucrărilor „pe platformă", adică atacarea concomitentă, în toate cazurile posibile, a tuturor lucrărilor de construcții, fundații de clădiri, utilaje și schelete metalice. Aceasta conduce la necesitatea elaborării în timp util și corespunzător a proiectelor.

Proiectanții din industria chimică se consideră direct legați de desfășurarea vieții șantierului. Bunii proiectanți se îngrijesc să dea nu numai soluțiile cele mai bune, dar și ca proiectele lor să ajungă în timp util la șantiere. Între șantierele industriei chimice și Institutul de proiectări chimice -IPROCHIM- există o legătură continuă, prin care se realizează planificarea logică atît a lucrărilor, cît și planificarea proiectării în funcție de nevoile șantierului.

Putem afirma că în activitatea lor proiectanții sînt ghidați de principiul: să dăm șantierelor proiecte de bună calitate și la timp.

Un rol deosebit în grija pentru scurtarea timpului de punere în funcțiune a uzinelor, îl are șeful de proiect — figura centrală a proiectării — așa cum se obișnuiește a fi numit. El este acela care conduce elaborarea concepției proiectului, care coordonează realizarea investiției cu munca de proiectare, este principalul auxiliar al beneficiarului în scurtarea timpului de punere în funcțiune.

Prețioase sînt pentru grăbirea punerii în funcțiune și măsurile de apropiere a proiectării de șantiere. Pentru a realiza aceasta IPROCHIM a creat un număr de patru filiale, în diverse orașe ale țării, și are asigurate permanențe pe marile șantiere ale industriei chimice.

*

Rolul hotărîtor în punerea în funcțiune cît mai rapidă a uzinelor îl au constructorii. Buna organizare a desfășurării șantierului, aprovizionarea sa ritmică cu materiale, conducerea competentă și operativă, sînt factorii esențiali în scurtarea timpului de execuție a lucrărilor. Constructorii care ridică uzinele chimice urmăresc să folosească cele mai bune metode de construcție, utilizînd rațional mîna de lucru, ridicînd mecanizarea șantierelor, în așa fel încît productivitatea crescută a lucrărilor să asigure timpii cei mai scurți de execuție.

O condiție însemnată în realizarea punerii în funcțiune este aceea a unei bune armonizări a lucrărilor de construcții, cu cele de montaj. Buna colaborare și crearea posibilităților de execuție concomitentă a construcțiilor cu montajele și instalațiile tehnologice au asigurat intrarea în funcțiune la termen a Fabricii de medicamente nr. 2.

Actuala organizare a executării construcțiilor pentru industria chimică asigură rezolvarea problemelor care condiționează desfășurarea într-un ritm susținut a șantierelor, în special prin aceea că cei trei factori principali în realizarea unei lucrări — proiectant, beneficiar, constructor — sînt tutelați și coordonați de către Ministerul Industriei Petrolului și Chimiei și deci colaborarea poate avea loc atît între organele centrale, cît și pe șantiere.

Pentru buna desfăşurare a lucrărilor şi armonizarea activităţii fiecăreia din părţi, s-au întocmit pentru toate şantierele uzinelor chimice grafice coordonatoare, care sînt piese de bază pentru urmărirea lucrărilor. Aceste grafice, detaliate pe fiecare obiect şi instalaţie în parte sînt instrumente cu care se urmăreşte fiecare zi cu care se apropie darea în exploatare a exploataţiilor.

La întocmirea graficului fizic coordonator se are în vedere o asemenea desfăşurare a lucrărilor care să elimine necesitatea provizoratelor pentru punerea în funcţiune a uzinelor chimice, provizorate care pe lîngă latura lor neeconomică conduc şi la lucrări suplimentare pe şantier.

*

Desfăşurarea activităţii pentru construcţia uzinelor chimice nu are loc numai pe şantiere direct, ci şi în uzine, mai ales în cele constructoare de maşini. Utilajele şi construcţiile metalice care vin pe şantierele industriei chimice pentru a fi montate poartă marca Uzinelor „23 August", Mao Tze-Dun, Independenţa, Steagul Roşu, Combinatul metalurgic Reşiţa, Bocşa Romînă, Întreprinderea de Utilaj Chimic Bucureşti, Fabrica de Utilaj chimic Făgăraş etc.

Execuţia calitativă şi la timp a utilajelor contribuie la scurtarea timpului de dare în funcţiune a uzinelor chimice. Urmărirea uzinării utilajelor pe parcurs şi recepţia la uzină a acestora caută să înlăture deficienţele care — descoperite de abia la şantier — conduc la întîrzieri în lucrări. Execuţia îngrijită a utilajelor este deosebit de preţioasă pentru industria chimică, întrucît în acest domeniu se pun permanent condiţii de etanşeitate, corozivitate, rezistenţă la temperatură, presiune etc., care nerespectate conduc la opriri în montaj şi în probe, la remedieri, ceea ce reprezintă timp pierdut în lupta pentru scurtarea timpului de dare în exploatare.

*

Concomitent cu desfăşurarea lucrărilor pe şantiere are loc şi o altă activitate esenţială pentru punerea în funcţiune. Este vorba de pregătirea specialiştilor, a cadrelor tehnice şi de muncitori calificaţi, care vor lucra în viitoarele uzine. Această pregătire se face conform unui program pentru fiecare specialitate, pe diverse planuri : în şcoli superioare, tehnice, medii, în uzinele similare din ţară, prin specializarea în străinătate şi în special în U.R.S.S., ş.a.m.d.

De buna pregătire şi de calitatea personalului viitoarei uzine depinde în cel mai înalt grad succesul probelor, durata lor şi intrarea rapidă în funcţiune în baza cunoaşterii perfecte a procesului tehnologic. Personalul Uzinei de superfosfat şi acid sulfuric s-a pregătit în Uniunea Sovietică, la uzinele de acid sulfuric şi superfosfaţi din ţară şi a contribuit hotărîtor la punerea în funcţiune a fabricii.

S-a căutat ca în cele mai multe cazuri personalul viitoarei uzine să vină la şantier încă din perioada de montaj pentru a contribui la realizarea acesteia şi a cunoaşte de la bun început instalaţiile pe care le va manipula.

Pentru intrarea rapidă în funcţiune la fel de importantă este şi pregătirea din timp a materiilor prime şi intermediare, a sculelor şi pieselor necesare pentru probe şi începerea producţiei. Tehnicienii şi conducătorii viitoarei unităţi chimice se îngrijesc din timp ca la punerea în funcţiune să nu existe nici o cauză care să creeze pauză între terminarea executării lucrărilor, probe, punerea în funcţiune.

*

Prin intrarea în funcţiune înţelegem asigurarea realizării producţiei chimice în mod continuu, tinzînd rapid spre capacitatea nominală proiectată. Din această cauză trebuie ca odată uzina intrată în funcţiune, să activeze în condiţii optime şi pentru aceasta trebuie să existe de la început instrucţiuni clare de fabricaţie, regulamente pentru fiecare secţie, pentru fiecare loc de muncă.

Pentru noile instalaţii ale industriei chimice elaborarea acestor instrucţiuni s-a făcut prin grija beneficiarului şi proiectantului, apelînd la specialişti şi cercetători, şi se urmăreşte ca ele să fie bine cunoscute cu suficient timp înainte de probe, pentru a se putea preîntîmpina orice eventualitate care ar apărea în timpul probelor sau al începerii producţiei.

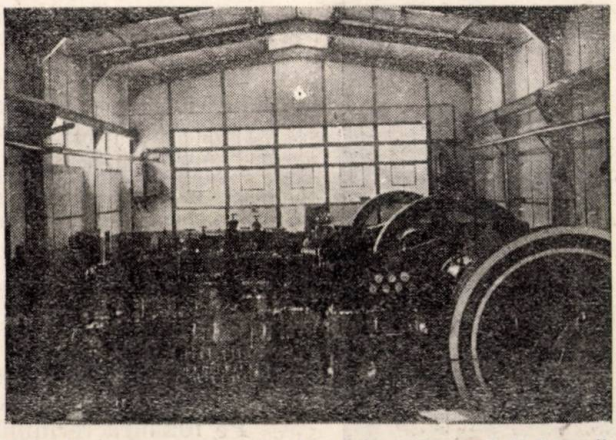
Pentru pornirea uzinelor chimice instrucţiunile de fabricaţie sînt foarte importante, mai ales că multe din instalaţii se realizează pentru prima oară în ţară. Aceste instrucţiuni trebuie să suplinească la început lipsa de experienţă în producţie a personalului uzinei şi să creeze o bună disciplină tehnologică.

*

Mai sînt şi alţi factori care asigură un ritm rapid de construcţie şi scurtare a timpului de punere în funcţiune a uzinelor chimice, ca alegerea investiţiei în funcţie de posibilităţile de documentare şi proiectare, de existenţa materiilor prime, auxiliare şi intermediare necesare pentru producţia noii uzine, de procurarea utilajelor etc.

Aceste probleme se pot rezolva astăzi de către industria noastră chimică, în special datorită colaborării în cadrul CAER şi ajutorului preţios dat de Uniunea Sovietică pentru dezvoltarea industriei chimice din R.P.R. Acordurile încheiate cu Uniunea Sovietică asigură, pentru noile noastre uzine şi combinate, condiţiile de bază necesare pentru documentare, proiectare, furnizare de utilaje, pregătire de cadre în uzine sovietice şi asistenţa tehnică a specialiştilor sovietici.

Partidul şi guvernul nostru acordă o atenţie deosebită industriei chimice. Mari sarcini revin acestui sector al economiei naţionale în planul de perspectivă. Lucrătorii din industria chimică luptă pentru a realiza sarcina trasată de partid prin expunerea făcută la şedinţa C.C. al P.M.R. din 26—28 noiembrie 1958 de către tovarăşul Gh. Gheorghiu-Dej. Inginerii şi tehnicienii care lucrează în uzinele, şantierele şi institutele din industria chimică sînt conştienţi de sarcinile şi răspunderea pe care o au pentru folosirea uriaşelor fonduri materiale pe care economia naţională le pune la dispoziţia acestui sector. Inginerii şi tehnicienii din industria chimică, conştienţi de necesitatea de a da în funcţiune uzinele chimice într-un ritm rapid, luptă pentru crearea tuturor condiţiilor necesare, ştiind că prin aceasta contribuie la asigurarea industriei, agriculturii şi populaţiei cu produsele pe care industria chimică modernă este datoare să le dea ţării.



Hala de compresoare — Combinatul chimic „I. V. Stalin".

MUNCA RODNICĂ A ULTIMILOR 15 ANI ÎN UZINELE DE PRODUSE SODICE Nr. 1

Ing. A. Lazăr

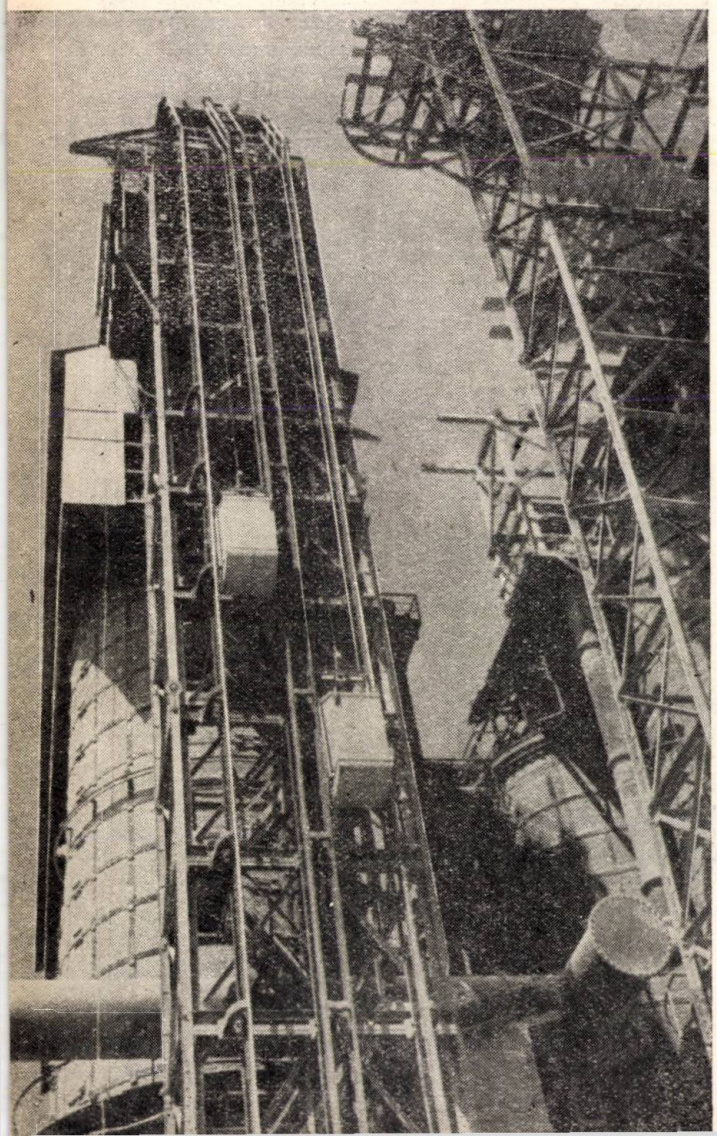
După eliberarea patriei noastre uzina noastră s-a aflat într-o situaţie grea. Utilajele învechite, consumurile specifice ridicate şi producţia scăzută puneau în faţa colectivului tehnic al fabricii probleme dificile.

Entuziasmul eliberării şi reîntregirea ţării au fost factorii mobilizatori care, sub îndrumarea partidului, au determinat, în scurt timp, repunerea în funcţiune normală şi dezvoltarea fabricii noastre.

La data naţionalizării, baza industriei clorosodice din R.P.R. o formau cele trei uzine din Ocna Mureş, Turda şi Tîrnăveni. Dintre acestea, ponderea cea mai mare în această ramură o avea Ocna Mureş, cu cele două produse principale ale sale: soda calcinată şi caustică, avînd ca produse secundare: bicarbonatul şi silicatul de sodiu.

Actul naţionalizării găseşte uzina din Ocna Mureş într-o situaţie precară, dat fiind gradul înaintat de uzură al utilajelor. Din această cauză, sarcina principală ce s-a pus în faţa colectivului acestei uzine constă, în primul rînd, în menţinerea uzinei în producţie, recondiţionarea cu propriile mijloace a acestor utilaje, pentru ca în cele din urmă să poată obţine, cu utilajul existent, maximum de producţie, în vederea creării condiţiilor materiale necesare viitoarei dezvoltări a uzinei.

Fig. 1. Dispozitivele de încărcare a cuptoarelor cu var.



Chiar în primul an după actul istoric al naţionalizării, producţia antebelică a fost depăşită.

O dată cu aplicarea în viaţă a politicii de industrializare socialistă şi a dezvoltării ramurilor industriale mari consumatoare de sodă, Congresul al II-lea al P.M.R. pune în faţa colectivului sarcina de a mări capacitatea de producţie pînă la atingerea cifrei de 200 000 t bicarbonat de sodiu brut, iar la sodă caustică, mărirea capacităţii de producţie cu 400%.

Faţă de acestea, principala sarcină ce se impunea consta în întocmirea proiectului de mărire a capacităţii de producţie, proiect întocmit de IPROCHIM în strînsă şi permanentă colaborare cu inginerii şi tehnicienii uzinei, care au pus în îndeplinirea acestei sarcini totalitatea cunoştinţelor şi experienţei acumulate în lunga lor activitate în industria sodei.

Folosindu-se pe scară largă documentaţia sovietică, îndrumările unor specialişti sovietici şi informaţiile căpătate cu prilejul vizitelor făcute în alte ţări de democraţie populară, ca R.P. Polonă şi R. Cehoslovacă — ţări cu o industrie dezvoltată de produse sodice — proiectele respective au putut fi întocmite aducînd numeroase îmbunătăţiri.

In acest mod s-au realizat următoarele lucrări mai importante:

— mecanizarea integrală a alimentării cuptoarelor de var cu calcar şi cocs;

— modificarea constructivă a coloanelor de carbonatare-precipitare, în vederea ridicării productivităţii acestora peste aceea a vechilor coloane; în această privinţă s-a reuşit a se obţine, în exploatarea coloanelor perfecţionate, o productivitate medie de 75 t/coloană pe zi, depăşindu-se vechea productivitate cu 66%;

— înlocuirea vechilor calcinatoare cu productivitate scăzută cu calcinatoare rotative, avînd o productivitate de trei ori mai mare;

— îmbunătăţirea sistemului de purificare a gazelor de CO_2 de la cuptoarele de var, prin introducerea în circuitul gazelor a unor filtre electrice de construcţie specială adaptată gazelor de CO_2 umede;

— îmbunătăţirea radicală a sistemului de transport al sodei, prin înlocuirea transportului mecanic generator de deranjamente cu transportul pneumatic.

Realizarea acestui proiect a cerut un efort uriaş şi formarea de cadre tehnice în montarea de agregate grele, specifice acestei industrii, a fost cu atît mai lăudabilă, cu cît investiţiile au fost făcute în paralel cu producţia, cu dificultăţile inerente acestei munci duble.

Pe măsura terminării lucrărilor de investiţii, punerea în funcţiune a noilor instalaţii mon-

tate şi atingerea capacităţii lor proiectate a cerut un efort susţinut din partea întregului colectiv tehnic al fabricii, constatîndu-se în prezent depăşiri importante ale capacităţilor proiectate.

În colaborare cu ICECHIM şi IPROCHIM, apoi cu ajutorul Laboratorului de Cercetări Uzinale, s-a reuşit stabilirea condiţiilor optime ale regimului tehnologic, obţinîndu-se scăderea consumurilor specifice. În continuare s-a urmărit:

— Studierea şi verificarea practică a capacităţilor de producţie la utilajele cheie, ca: tambure de var şi de caustificare, grupuri de absorbţie şi distilare, filtre de vid, calcinatoare rotative etc., stabilindu-se condiţiile detaliate ce trebuie îndeplinite în exploatare pentru atingerea şi chiar depăşirea capacităţilor proiectate. Aşa s-a ajuns să se depăşească capacitatea proiectată a tamburelor de var cu circa 30%, să se atingă capacitatea proiectată a grupurilor de absorbţie-distilare şi să precizeze condiţiile ce trebuie îndeplinite pentru depăşirea cu 50% a capacităţii proiectate la calcinatoarele rotative.

— Determinarea cauzelor coroziunilor în diferitele faze de fabricaţie, stabilind şi măsurile concrete ce trebuie luate în vederea protejării aparaturii, au constituit o preocupare pentru tehnicienii uzinei, reuşindu-se să se evite coroziunea prin bachelitizare, ceea ce a dus la o scădere a întreruperilor frecvente anterioare.

— În privinţa îmbunătăţirii calităţii sodei calcinate, prin înlocuirea parţială a amoniacului de sinteză cu ape amoniacale provenite de la cocserii, cum şi prin raţionalizarea consumului de ape amoniacale care stau în măsură destul de redusă la dispoziţia uzinei, s-a reuşit a se obţine o sodă de calitate superioară, scăzîndu-se conţinutul de oxizi de fier pînă la 10 g/t. Soda calcinată fabricată actualmente este de o calitate superioară, capabilă să rivalizeze pe piaţa mondială cu oricare produs similar din străinătate.

Cu toate că realizarea sarcinilor de producţie mobiliza puterile de muncă ale întregului colectiv tehnic, s-au pus la punct şi noi produse ca silicagelul, fabricat după un procedeu original la un preţ de cost şi o calitate comparabile cu ale produsului similar străin, în cantităţi suficiente pentru a satisface consumul intern şi eventuale cereri de export.

În domeniul valorificării deşeurilor, în colaborare cu ICECHIM, s-a pus la punct într-un pilot experimental, valorificarea leşiilor reziduale de la distilare cu recuperarea clorurii de calciu, utilizarea condensatelor leşioase de la evaporarea leşiei caustice la dedurizarea apei de alimentare a cazanelor de la termocentrală etc. Aceste eforturi susţinute ale colectivului de muncitori, tehnicieni şi ingineri au avut drept rezultat creşterea producţiei care este evidentă din cifrele de mai jos.

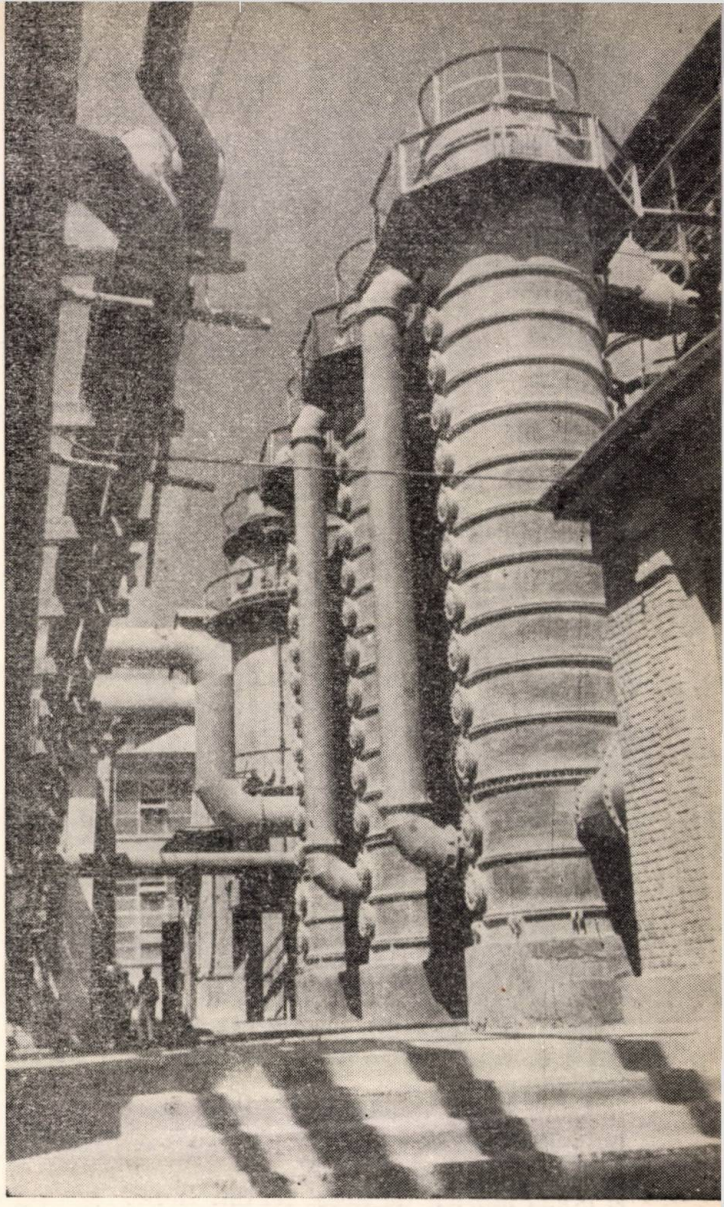


Fig. 2. Răcitoare.

După cum se poate vedea din Anuarul Statistic al R.P.R., producţia de produse sodice a crescut într-un ritm rapid:

Anul	Sodă calcinată	Sodă caustică
1938	23 550	11 900
1948	27 000	14 400
1950	38 787	15 277
1951	49 540	19 448
1952	50 865	21 812
1953	55 110	21 255
1954	42 000	17 522
1955	51 014	23 504
1956	50 623	24 029
1957	67 486	33 487

Soda calcinată este un produs specific al uzinei noastre, la care se adaugă majoritarea sodei caustice produsă tot în uzina noastră prin caustificare, restul fiind produsă electrolitic, în alte uzine.

În curînd vor intra în funcţiune fabrica de produse sodice Govora şi electroliza din cadrul Combinatului petrochimic Borzeşti, construite

după planuri şi cu ajutorul tehnic sovietic, care vor mări mult aceste cantităţi.

Importanţa rolului deţinut de uzina noastră în economia naţională se va menţine şi mai departe, după cum se va menţine şi entuziasmul nostru şi asigurarea că nu vom precupeţi nici un efort pentru a ridica nivelul tehnic al uzinei noastre, pentru realizarea şi depăşirea sarcinilor ce ne aşteaptă.

COMBINATUL CHIMIC „KARL MARX"

Ing. T. Smerecinschi

Acum 41 de ani intra în funcţiune la Tîrnăveni fabrica de cianamidă de calciu, obţinută din carbid şi azot după procedeul Polzenius. Azotul se obţine prin arderea gazului metan într-un volum limitat de aer. Construcţia fabricii fusese începută în primii ani ai războiului mondial, pentru a se asigura amoniacul necesar industriei de război. Amplasamentul fusese ales în vecinătatea primei surse de gaz metan descoperită încă din 1909 în apropiere.

În 1922 se completează cu o electroliză cu celule orizontale cu diafragmă, pentru a valorifica sarea de la Praid într-o instalaţie de tip arhaic.

Aceste instalaţii care au format nucleul fabricii vechi sînt astăzi dispărute : instalaţia de cianamidă s-a demontat în 1937 din lipsă de desfacere a acestui îngrăşămînt azotos într-o ţară care se numea „eminamente agricolă". Electroliza cu celule cu diafragmă a fost înlocuită cu celule cu catod de mercur. Noi instalaţii au luat fiinţă.

Acum două decenii intră aici în producţie industrială prima fabrică de amoniac sintetic pornind de la gaz natural, care se pare că a fost şi prima fabrică de acest fel din lume.

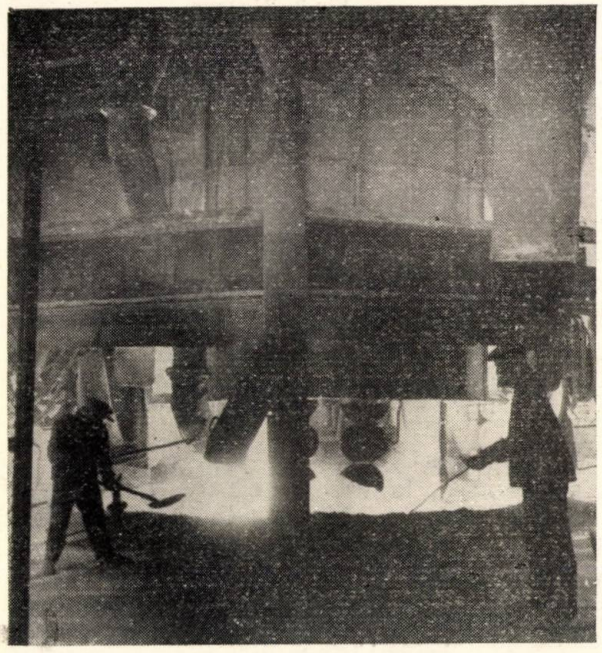


Fig. 1. Secţia de carbid.

Tot pentru a utiliza gazul natural din vecinătate, se dezvoltă o secţie de plăci de faianţă şi alte produse de faianţă, în cuptoare încălzite cu gaz. O fabrică de acid sulfuric (1940) restabileşte caracterul de industrie chimică grea, producătoare de carbid, acid sulfuric, acid clorhidric, clor lichid, cloraţi, alumină, amoniac, sodă caustică etc.

Uzina se dezvoltă sub formă de un conglomerat de ateliere create în scop de speculă fără un plan sistematic, adăugîndu-se secţii de săruri anorganice diverse, de produşi clorurați organici, de pigmenţi, pentru a stoarce superprofituri monopoliste.

În timpul războiului, activitatea este stînjenită de apropierea frontierei vremelnice. Eliberarea ţării dă un impuls nou dezvoltării acestei uzine, cu toate condiţiile vitrege ale amplasamentului şi utilajelor învechite.

Efortul susţinut al colectivului de muncitori, tehnicieni şi ingineri reuşeşte să repună fabrica în stare de funcţiune şi să depăşească în curînd producţia din 1938.

O dată cu naţionalizarea principalelor mijloace de producţie, în anul 1948, se caută să se precizeze profilul de dezvoltare al acestei fabrici, orientîndu-se spre producţia de bază. Dispar astfel o serie de produse din sortimentul de producţie de speculă dezvoltîndu-se în schimb fabricarea produselor chimice grele.

Se modernizează electroliza, adoptîndu-se sistemul cu catod de mercur ; se măreşte fabrica de acid sulfuric, se construieşte o fabrică nouă de bicromat ; se construieşte cu ajutorul sovietic un cuptor electrotermic modern, de mare capacitate, pentru fabricarea feroaliajelor şi a carbidului ; se montează instalaţii noi pentru acid clorhidric sintetic şi clorură de amoniu, instalaţii de hipoclorit şi de fabricare a hexaclorciclohexanului. Clorul nu se mai distruge, ci se valorifică aproape integral.

Se construieşte o fabrică modernă de gresie artificială, pentru a se asigura echiparea antiacidă a noilor uzine chimice.

Totodată, s-au depistat rezervele interne, ridicîndu-se productivitatea utilajelor şi scăzîndu-se sensibil consumurile specifice.

Ca urmare a elanului cu care s-a dus munca într-un singur deceniu, de la 1949 la 1959,

producția globală a Combinatului „Karl Marx" a crescut de 3,5 ori.

Se dau cîteva exemple de creștere a producției la principalele sortimente în anul 1958, față de realizările din anul 1949 : sodă caustică de 3,44 ori ; clor lichid de 3,96 ori ; carbid de de 3,97 ori ; acid sulfuric de 3,89 ori ; plăci de faianță de 2,75 ori ; sulfat de aluminiu de 4,69 ori.

Această dezvoltare se datorește în special următorilor factori :

a) îmbunătățirea indicilor de utilizare intensivi și extensivi la utilajele existente ; astfel, în 1958, capacitatea de producție a instalației de lichefiere a clorului a crescut față de realizările anului 1949 de patru ori, deși utilajele au rămas aceleași ;

b) modificări în vederea măririi capacității utilajelor care constituiau locuri înguste în procesul tehnologic ; astfel, în 1949 — 1952 au fost reconstruite, modificate și completate instalațiile pentru fabricarea produselor clorosodice ; de asemenea, și instalația de fabricare a acidului sulfuric a fost refăcută parțial, ceea ce a avut ca urmare mărirea de aproape patru ori a capacității ;

c) construcții de secții și instalații noi ; s-au construit două instalații de fabricare a acidului clorhidric, o secție de bicromat de sodiu care a intrat în funcțiune în 1950, apoi o secție de gresie antiacidă, un cuptor electric modern de carbid, o instalație de superfosfat, unități care au intrat în producție în 1955, cum și o secție de clorură de polivinil, care s-a pus în funcțiune în 1957 etc.

Lucrările de mică mecanizare și îmbunătățire a tehnologiei, cărora în ultimul timp li s-a acordat o deosebită importanță, au contribuit efectiv la îmbunătățirea indicilor de plan. Dintre cele mai importante se menționează instalația de purificare a saramurii, dispozitive pentru încărcarea carbidului în vagoane și camioane, cum și construirea unui cuptor pentru distilarea mercurului.

În curs de aplicare se găsește modernizarea cuptorului I de carbid, cum și schimbarea metodei de uscare a clorurii de polivinil, prin trecerea de la fluidizator la atomizor.

Paralel cu creșterea producției globale, a crescut și productivitatea muncii.

Neconcordanța între dinamica producției și a productivității muncii în perioada 1954 — 1956 se datorește majorării numărului de muncitori, în legătură cu pregătirea acestora pentru deservirea instalațiilor noi puse în funcțiune (instalația de gresie, de îngrășăminte fosfatice și cuptorul electric III). La aceasta mai contribuie și productivitatea relativ mai scăzută în perioada de experimentare a instalațiilor noi sus-amintite.

Creșterea importantă a productivității muncii din 1957 se explică atît prin măsurile tehnico-organizatorice luate, cît mai ales prin îmbunătățirea sistemului de salarizare. Întărirea disciplinei în muncă în ultimii ani a contribuit substanțial la îmbunătățirea indicilor de plan. Astfel, a scăzut fluctuația brațelor de muncă și la fel procentul de absențe nemotivate. Pe de altă parte, s-au îmbunătățit indicii de utilizare a timpului de muncă.

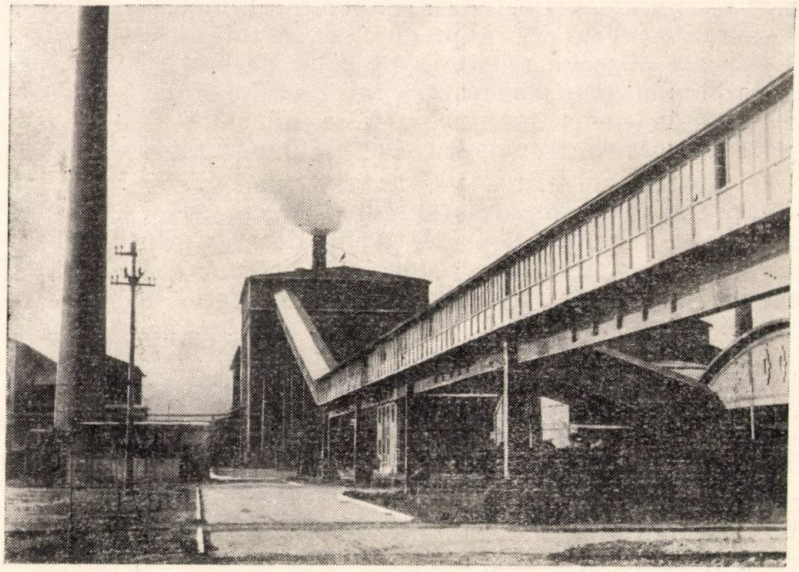


Fig. 2. Estacada pentru banda trasportoare de materii prime.

Dinamica producției globale, a productivității muncii și a reducerii prețului de cost al

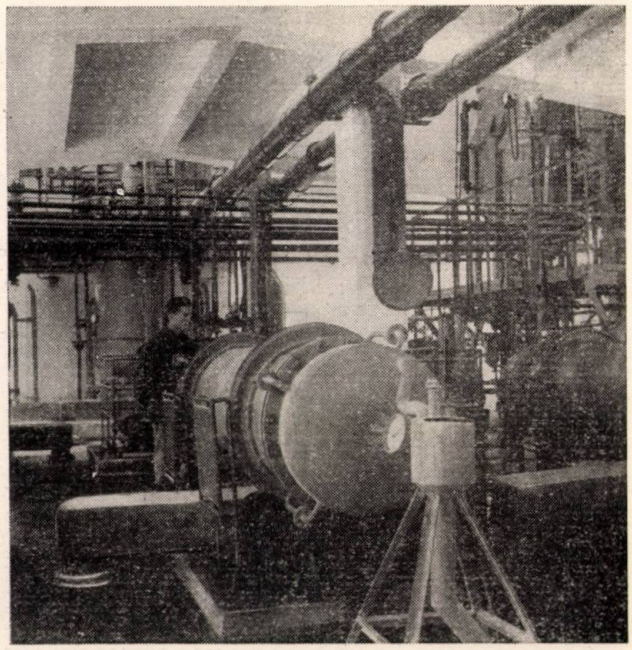


Fig. 3. Secția de clorură de polivinil.

producției comparabile de marfă în perioada 1950 — 1958, în procente față de anul precedent, sînt indicate în tabela 1.

Tabela 1

Anul	Producția globală în prețuri comparabile (1/I.1956)		Productivitatea muncii pe un salariat		Prețul de cost al producției comparabile de marfă exclusiv abaterile	
	Indicele față de anul anterior, %	Ritmul creșterii	Indicele față de anul anterior, %	Ritmul creșterii	Indicele față de valoarea producției marfă calculată la prețul de cost al anului anterior, %	Ritmul reducerii prețului de cost față de anul anterior
1951	157,4	+57,4	140,0	+40,0	89,4	−10,6
1952	101,4	+ 1,4	105,2	+ 5,2	97,1	− 2,9
1953	108,8	+ 8,8	108,7	+ 8,7	96,2	− 3,8
1954	98,6	− 1,4	100,0	—	103,9	+ 3,8
1955	105,4	+ 5,4	95,3	− 4,7	97,2	− 2,9
1956	119,0	+19,0	102,9	+ 2,9	94,1	− 5,6
1957	123,7	+23,7	123,4	+23,4	94,9	5,1
1958	110,2	+10,2	107,5	+ 7,5	92,7	− 7,3

Reducerea prețului de cost pe ansamblul combinatului se bazează, în general, pe reducerea consumurilor specifice pentru materialele de bază și utilități, elemente cu ponderea cea mai mare în prețul de cost al produselor. În tabela 2 se poate observa reducerea prețului de cost al carbidului prin elementul „total cărbune" realizată în urma măsurii de a se înlocui o parte din mangal (scump) cu cocs (mai ieftin).

În 1958, cheltuielile pe unitatea de produse pentru consumul total de cărbune, au scăzut cu 19,2% față de 1955, din care circa 5,7% ca urmare a reducerii consumului specific și cu 13,5% ca urmare a creșterii proporției de cocs.

Tabela 2

	Preț achiz. mediu anul 1955	1955	1956	1957	1958
		Cons. spec., kg/t	Cons. spec., kg/t	Cons. spec., kg/t	Cons. spec., kg/t
Mangal, pe kg	0,659	746,7	711,6	562,0	560,4
Cocs, pe kg	0,296	80,5	110,7	238,0	217,9
Total cărbune, pe kg	—	827,2	822,3	800,0	780,1
Dinamica consumurilor specifice de producție, în %	—	100,0	99,4	96,7	94,3
Dinamica cheltuielilor pentru consumul de cărbune pe unitatea de produs, în %	—	100,0	97,3	85,4	80,8

Un alt factor care contribuie la reducerea prețului de cost este desigur creșterea producției.

Desigur că și avîntul luat de mișcarea de inovații a contribuit din plin la aceste realizări, ca o dovadă concretă a noii atitudini în muncă a maselor de lucrători din industria chimică, ca urmare a trecerii mijloacelor de producție în proprietatea poporului. Zeci de milioane au fost economisite ca urmare a aplicării acestor inovații. Acest avînt este cu atît mai mare, cu cît se știe că fiecare realizare nouă și fiecare depășire ne apropie mai mult de desăvîrșirea construirii socialismului în țara noastră, pentru bunăstarea tuturor.

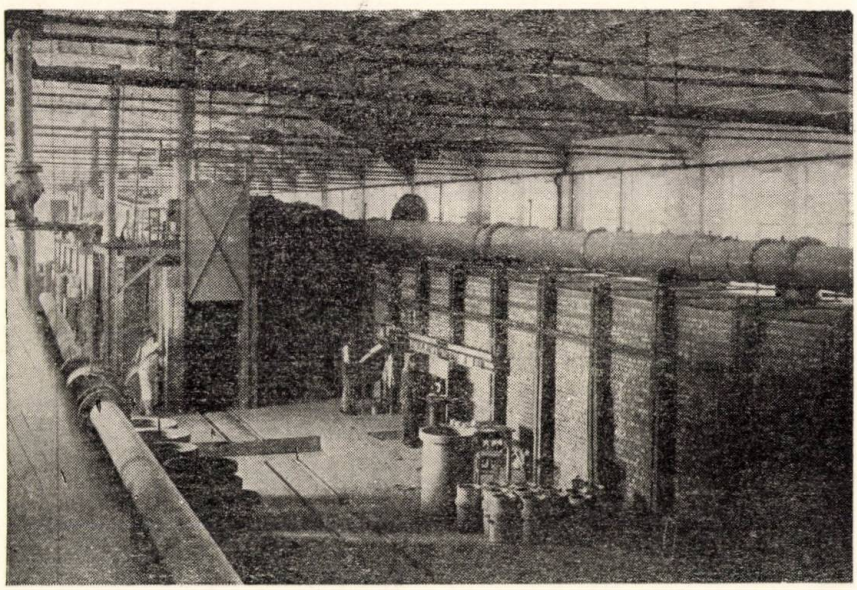


Fig. 4. Fabrica de gresie.

DEZVOLTAREA UZINEI DE ÎNGRĂŞĂMINTE CHIMICE „PETRE PONI" DE LA NAŢIONALIZARE ŞI PÎNĂ ASTĂZI

A. Banu

1. Situaţia uzinei în anul 1948

În anul 1948, în momentul înfăptuirii actului de naţionalizare, situaţia vechii fabrici de acid sulfuric din Valea Călugărească a fost deosebit de grea. Pe lîngă existenţa unor instalaţii degradate, vechea conducere a uzinei nu luase măsurile necesare pentru înlăturarea pagubelor cauzate în vara anului 1944. Astfel, din cauza spargerii unor rezervoare de acid sulfuric, sute de tone de acid se infiltraseră în pămînt, producînd sulfatizări, respectiv prin atacarea fundaţiilor clădirilor, acestea prezentau fisuri vizibile, fiind în pericol de dărîmare. Instalaţiile tehnologice nu erau supuse la revizii capitale periodice, lucrînd fără continuitate asigurată. Măsurile de protecţie a muncii lăsau mult de dorit. Nu exista nici un grup social pentru muncitori, iar colonia muncitorească constînd din trei blocuri de locuinţe, vechi şi igrasioase, era amplasată în imediata apropiere a fabricii, în spatele haldei de cenuşă de pirită.

Drumurile lipseau cu desăvîrşire, ceea ce făcea ca pe timp ploios, şi în special toamna şi iarna, circulaţia între secţii să constituie o problemă.

În ceea ce priveşte aşa-zisele secţii industriale existente în 1948, acestea erau următoarele :

— secţia de acid sulfuric, de capacitate mică, cu majoritatea utilajelor degradate şi clădiri vechi ;

— secţia de superfosfaţi, lucrînd cu două camere manuale şi folosind ca materie primă făina de oase ; depozitarea superfosfatului se făcea într-un şopron de lemn, manipularea efectuîndu-se manual ;

— în cadrul secţiei de acid sulfuric erau amplasate şi secţiile de pirosulfit de sodiu (sistem discontinuu cu tăvi), reactorul de sulfit tehnic, metabisulfitul de potasiu şi carbonatul de potasiu ;

— secţiile verde de Paris şi sulfat de cupru, amplasate în clădiri de lemn vechi, nu mai erau în funcţiune, fiind şi descompletate.

2. Dezvoltarea uzinei de la naţionalizare pînă astăzi

Primele măsuri luate atît de conducerea uzinei, cît şi de Direcţia Generală a Chimiei, imediat după înfăptuirea actului de naţionalizare, în iunie 1948, au fost repunerea în funcţiune a secţiei de bază, şi anume acidul sulfuric, printr-o reparaţie capitală. În acelaşi timp, pentru rentabilitatea producţiei, s-au proiectat şi construit, în anii 1949 şi 1950, două secţii noi, şi anume hexametafosfatul de sodiu şi rongalitul, ale căror produse sînt foarte căutate.

Transformări radicale care au schimbat complet aspectul uzinei au început să se producă o dată cu lansarea primului plan cincinal de dezvoltare a economiei naţionale.

Date fiind cerinţele mereu crescînde, în special de acid sulfuric şi îngrăşăminte fosfatice, sistematizarea, reconstrucţia şi dezvoltarea uzinei „Petre Poni" s-a impus cu cea mai mare acuitate.

Prin schiţa de sistematizare, elaborată de IPROCHIM în 1951 şi aprobată de ministerul de resort şi guvern, producţia uzinii noastre s-a profilat astfel :

— reconstruirea şi mărirea capacităţii de producţie a secţiei de acid sulfuric ;

— reconstruirea completă a secţiei de superfosfat, pe baze moderne şi la capacitate mărită, cu captarea şi valorificarea gazelor de fluor la fluosilicat de sodiu, devenind prima instalaţie modernă de la noi din ţară ;

— o secţie centralizată de fabricaţie a acidului fosforic, o nouă secţie de fosfat trisodic şi mărirea secţiei de hexametafosfat ;

— construirea unei secţii moderne de sulfiţi alcalini şi bioxid de sulf lichid.

Pentru realizarea noilor secţii, planul de sistematizare prevede următoarea zonificare a uzinei :

— preuzinalul ;
— sectorul acid sulfuric ;
— sectorul superfosfat ;
— sectorul acid fosforic şi polifosfat ;
— sectorul rongalit, bioxid de sulf lichid şi sulfiţi ;
— zona atelierelor şi altor anexe.

S-a prevăzut, de asemenea, sistematizarea reţelelor energetice şi de utilităţi, mărirea sursei de alimentare cu apă şi o nouă canalizare.

Pentru cazarea personalului tehnico-muncitoresc, s-a proiectat o nouă colonie, amplasată în afara zonei nocive a uzinei, la circa doi kilometri de fabrică.

Lucrările de investiţii pentru realizarea noilor obiective au început în anul 1952.

În prima etapă s-a trecut la reconstrucţia secţiei de acid sulfuric şi la construirea secţiei de decuprare, lucrări terminate în 1954.

În a doua etapă, 1955 — 1959, s-a trecut la realizarea fabricii de superfosfat, completată cu o instalaţie modernă de granulare a superfosfatului, o instalaţie de bioxid de sulf lichid şi o magazie centrală de materiale moderne.

În paralel, s-au dat în funcţiune primele blocuri muncitoreşti. În incinta uzinei s-a trecut la execuţia drumurilor asfaltate, la sistematizarea energetică, la dezvoltarea reţelelor de utilităţi, anexe care să satisfacă producţia

mereu crescîndă. De asemenea, s-a dezvoltat în mod corespunzător și rețeaua de cale ferată interioară.

Dat fiind că cele mai multe lucrări de investiții s-au făcut prin suprapunere peste secțiile existente, neadmițîndu-se decît scurte opriri de fabricație pentru cuplarea noilor instalații, acestea au necesitat eforturi deosebite din partea muncitorilor și tehnicienilor uzinei, care au fost nevoiți să lucreze — în amunite perioade — în condiții de lucru deosebit de grele. Toate greutățile au fost învinse, de un real folos fiind strînsa colaborare între uzină, constructori și proiectanți.

Deși încă nu au fost realizate toate obiectivele prevăzute în planul de sistematizare, aspectul uzinei s-a schimbat radical, fiind astăzi de nerecunoscut față de ce era acum zece ani. Pentru exemplificare, arătăm că, din vechea suprafață construită, nu mai există decît maximum 20%, restul fiind hale noi de fabricație sau clădiri anexe.

3. Dinamica creșterii producției

Rezultatele eforturilor depuse, cît și investițiile alocate de Statul Democrat Popular, se reflectă în următoarea dinamică a producției principalelor produse :

Tabela 1

DINAMICA CREȘTERII PRODUCȚIEI DIN 1948 ȘI PÎNĂ ASTĂZI, ÎN PROCENTE

Produsul	1948	1954	1955	1956	1957	1958	1959 (plan)
Acid sulfuric	100	264,2	628,9	678,9	673,1	746,8	765,3
Superfosfat	100	2 065	3 980	3 000	5 247	8 349	10 698
Hexametafosfat	—	100	119,2	151	213,3	278,3	350,8
Fosfat trisodic	100	292,1	335,7	423,9	587,9	663,5	684,9
Bioxid de sulf lichid	—	—	—	100	158,3	314,4	354,1
Rongalit	—	100	127,6	156,5	228,8	248	254,4
Producția globală	100	410	744,2	757,7	972,8	1 286,8	1 631

Prin noile instalații de înaltă tehnicitate, cît și prin mecanizarea operațiilor principale, a crescut considerabil, an de an, productivitatea muncii, ceea ce se poate vedea în tabela 2.

Tabela 2

DINAMICA CREȘTERII PRODUCTIVITĂȚII MUNCII DIN 1954 PÎNĂ ASTĂZI

Produsul	1954	1955	1956	1957	1958	1959 (plan)
Acid sulfuric	100	224,3	224,3	209,7	232,5	238,2
Superfosfat	100	138,9	178,4	178,4	229,2	243
Hexametafosfat	100	125	125	156,1	193,7	225
Fosfat trisodic	100	135	145	200	225	210
Rongalit	100	128,4	171,4	242,8	257,1	271,4
Total uzină	100	140,5	145,8	182,5	208	225,4

O preocupare susținută a colectivului uzinei a fost în special reducerea prețului de cost, printr-o mai bună folosire a tehnicii noi și descoperirea rezervelor interne. Rezultatele obținute au fost încurajatoare, ceea ce reiese din tabela 3.

Tabela 3

DINAMICA REDUCERII PREȚULUI DE COST LA PRODUSELE PRINCIPALE

Produsul	1954	1955	1956	1957	1958	1959 (plan)
Acid sulfuric	100	81,9	80,0	79,3	77,1	76,5
Superfosfat	100	79,8	78,2	83,6	80,0	77,7
Hexametafosfat	100	89,6	82,2	73,5	67,4	63,7
Rongalit	100	63,5	62,5	54,4	53,6	53,6
Bioxid de sulf lichid	100	67,5	68,2	61,6	59,6	53,0

4. Nivelul tehnic al instalațiilor actuale

Noile instalații construite și date în exploatare între anii 1952 și 1959 sînt moderne și lucrează cu indici tehnico-economici ridicați. Pentru ușurarea muncii omului, cît și pentru ridicarea productivității muncii, cele mai multe procese de transport în masă (pirită, cenușă de pirită, apatită) au fost mecanizate. Instalațiile sînt dotate în cea mai mare parte cu aparate de măsură și control moderne, parte din ele, de exemplu superfosfatul granulat, fiind automatizate.

Secția de acid sulfuric, deși nu se prezintă la nivelul tehnic al noilor instalații construite ulterior în țară, este o instalație bine armonizată.

Instalația de decuprare este prima instalație de acest fel realizată în țara noastră. Au fost biruite o serie de dificultăți pînă la punerea ei în funcțiune în condiții de exploatare normală și astăzi, prin îmbunătățirile aduse de către uzină, aceasta își realizează integral planul de producție.

Secția de superfosfat este cea mai nouă și modernă instalație a uzinei, lucrînd cu o cameră de reacție continuă și cu o producție în plină creștere. Această instalație folosește în principal acidul sulfuric produs în uzină.

În fond, în aceasta constă și deosebirea calitativă fundamentală față de vechea fabrică, care dintr-un producător de acid sulfuric a devenit un producător de îngrășăminte fosfatice.

Instalația de granulare a superfosfatului este la nivelul tehnicii mondiale, lucrînd cu indici superiori.

Celelalte secții noi, hexametafosfatul de sodiu, rongalitul și bioxidul de sulf lichid, sînt de asemenea secții moderne, calitatea produselor fiind comparabilă cu a celor străine și fiind solicitate și la export.

Trebuie să menționăm că toate instalațiile realizate în perioada 1949 — 1958 au fost pro-

iectate în țară, utilajele fiind realizate integral de către industria noastră constructoare de mașini. Face excepție instalația de granulare a superfosfatului, care s-a realizat printr-un import parțial.

6. Importanța dezvoltării uzinei „Petre Poni" pentru economia națională

Creșterea impresionantă a producției produselor principale, cît și noile produse realizate, constituie o importanță deosebită pentru economia R.P.R. Astfel :

— Pînă în 1959 producția de îngrășăminte fosfatice a uzinei reprezenta circa 80 % din producția țării. Se poate evalua că sporul producției cerealiere anual, rezultat prin administrarea superfosfatului produs de instalația de la uzina „Petre Poni" reprezintă cel puțin 200 000 t.

— Hexametafosfatul de sodiu, singura instalație din țară, contribuie la creșterea producției petrolifere, fiind utilizat ca adaos la noroaiele de sondă.

— Fosfatul trisodic este un produs foarte important pentru instalațiile de dedurizare a apelor centralelor de abur.

— Bioxidul de sulf lichid este un produs mult cerut de industria noastră alimentară, pentru conservarea fructelor.

— Rongalitul, pirosulfitul și sulfitul tehnic sînt produse foarte mult solicitate de industria noastră textilă.

6. Îmbunătățiri sociale pentru muncitori

Față de anul 1948, condițiile de lucru și de trai ale muncitorilor noștri s-au îmbunătățit în mod continuu. În primul rînd, noile instalații industriale, prin condițiile de lucru create, oferă din punct de vedere al tehnicii și securității maximum de siguranță pentru evitarea accidentelor și crearea unor atmosfere de lucru igienice.

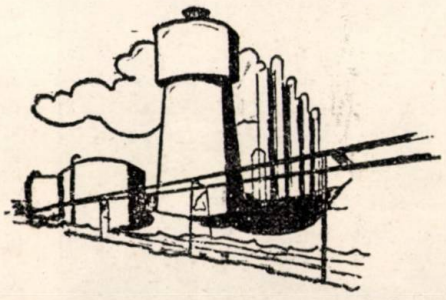
Prin crearea noilor grupuri sociale, vestiare, dușuri etc. s-au ușurat, de asemenea, condițiile de lucru ale muncitorilor.

S-au îmbunătățit, de asemenea, considerabil condițiile de trai pentru muncitorii și tehnicienii uzinei prin darea în folosință, în noua colonie muncitorească, a 3 500 m² suprafață locuibilă, constînd din apartamente pentru familiști și cămine de nefamiliști, dotate cu tot confortul.

Creșterea bunăstării muncitorilor, ca urmare a tehnicii noi și măririi crescînde a productivității muncii, se reflectă îndeosebi în mărirea sensibilă a salariului mediu.

Din cele expuse mai sus, rezultă că realizările în uzina noastră în perioada 1948 — 1959 sînt uriașe, constituind rodul unei munci asidue duse de colectivul nostru, a constructorilor și proiectanților. Toate acestea nu s-ar fi putut însă realiza fără sprijinul acordat de regimul nostru democrat popular, prin fonduri de investiții și ajutor tehnic.

Considerăm cele realizate pînă acum numai ca o primă etapă și vom depune în continuare toate eforturile pentru continua reducere a prețului de cost și pentru mărirea rentabilității uzinei noastre, urmînd linia trasată prin Hotărîrea Comitetului Central al P. M. R. din 26—28 noiembrie 1958.



ACTIVITATEA DE CERCETARE ÎN INDUSTRIA CHIMICĂ

Ing. I. Marinescu
Director tehnic al Direcției Tehnice M.I.P.Ch.

Congresul al II-lea al Partidului Muncitoresc Romîn din decembrie 1955 a stabilit, ca una dintre sarcinile principale ale dezvoltării industriei socialiste din țara noastră, dezvoltarea în ritm accelerat a industriei chimice.

Ședința plenară a Comitetului Central al Partidului Muncitoresc Romîn din 26—28 noiembrie 1958 în care s-a dezbătut proiectul planului pe anul 1959 a pus, de asemenea, accentul pe ritmul rapid de realizare a industriei chimice din țara noastră.

Dezvoltarea industriei chimice este strîns legată de lucrările obținute prin cercetările științifice, după cum știința chimică se dezvoltă pe măsură ce industria îi asigură baza materială a cercetărilor și un cîmp vast de acțiune.

Această influență reciprocă este o manifestare concretă a necesității întăririi legăturii dintre teorie și practică, între știință și tehnică, între institutele de cercetări și întreprinderile industriale.

Organizarea institutelor de cercetări în industrie, după actul revoluționar al naționalizării mijloacelor de producție din anul 1948, constituie o etapă importantă în organizarea cercetărilor în chimie, cu aplicări practice în industrie.

Folosind experiența oamenilor de știință și a cadrelor din învățămîntul superior, industria chimică a creat o importantă bază de cercetări tehnico-științifice, unde s-au format cadre de cercetători care știu să privească problemele de cercetare sub aspectul utilității industriale și să lucreze după o metodologie mereu îmbunătățită, precum știu să lege cercetarea de sarcinile concrete ale producției curente, punînd la punct metode industriale la nivelul tehnicii mondiale.

Fig. 1. Stația universală de pilotare.

Trecînd prin diferite faze organizatorice de la institutele cu profil mixt la institutele pe specialitate, astăzi în cadrul sectorului toate institutele au profiluri bine conturate, activitatea lor desfășurîndu-se pe linia sprijinirii continue a sectorului productiv și colaborarea între institutele departamentale și uzine este bună.

Pornind de la Institutul de Cercetări Chimice din București — ICECHIM —, care a fost nucleul principal al dezvoltării cercetării tehnico-științifice în industria chimică, s-a dezvoltat Institutul de Prelucrare și Chimizare a petrolului — PETROCHIM — care funcționează în centrul petrolifer Ploești și Institutul pentru Chimizarea Gazului metan — CHIMIGAZ — care lucrează în centrul industrial al gazului metan Mediaș și Copșa Mică.

În cadrul M.I.P.Ch. mai funcționează de asemenea Institutul de Cercetări Chimico-farmaceutice — ICCF — București care este organizat pentru cercetarea de sinteză fină, produse opoterapice și extracte de plante cu filiale la Iași pentru cercetări în domeniul antibioticelor și la Cluj pentru sinteză.

Organizarea institutelor este făcută astfel încît problemele noi și pentru care nu există suficiente date din literatura de specialitate să poată fi cercetate în laborator. În cadrul cercetărilor de laborator se fac studii asupra materiilor prime, a tehnologiilor diferite, după care se poate obține produsul căutat, se studiază fiecare fază a procesului tehnologic pentru a se stabili condițiile optime de lucru, se stabilesc factorii care influențează pozitiv sau negativ condițiile de lucru etc. Pe baza cercetărilor efectuate în laborator se întocmește procesul tehnologic respectiv care poate fi utilizat direct la proiectarea unei instalații de capacitate industrială sau, în cazul cînd procedeul este mai puțin sigur, se trece la construirea unei stații experimentale în care se stabilesc toate condițiile de lucru neecesare obținerii tuturor datelor cerute de proiectarea instalațiilor industriale. De cele mai multe ori, după efectuarea cercetărilor, stațiile experimentale sînt trecute în producție și datorită lor se obțin cantități de produse ce sînt utilizate după necesități, în general eliminîndu-se cu cantitățile respective importul.

Datorită cercetărilor întreprinse în cadrul institutelor s-au putut construi uzine noi și s-a putut îmbunătăți tehnologia în uzinele existente. Aceste cercetări prezintă o deosebită importanță economică.

Alte lucrări, prin modul original de rezolvare, constituie invenții ce sînt cerute uneori spre cumpărare de alte țări. Acestea, pe lîngă avantajul economic, prezintă și o deosebită importanță din punct de vedere științific.

Analizăm pe scurt, mai jos, activitatea depusă de două din institutele departamentale.

ICECHIM-ul prin activitatea depusă — circa 400 teme studiate și cercetate, din care 115 constituie procese tehnologice, care au fost aplicate în industrie sau care stau la baza proiectelor după care se construiesc instalațiile respective, 48 teme de îmbunătățirea proceselor existente în industrie, iar restul încă neaplicate — a dus un aport important industriei chimice.

Efectul economic al cercetărilor poate fi exemplificat astfel :

— S-au realizat produse noi, eliminîndu-se parțial importul, ca : clorură de polivinil la uzina Dudești și Combinatul chimic „Karl Marx" ; coloranți și intermediari, ca : benzidină, acid gama, sarea G, la Colorom-Codlea ;

naftoli AS, naftoli ASD etc. la fabrica „Constantin Istrati" şi a acidului benzoic la „Sinteza", a căror producţie la însumat 135 milioane lei.

— S-a lărgit baza de materii prime pentru industria chimică prin lucrările de chimizare a metanului şi petrolului efectuate în primă etapă la ICECHIM. Pe baza cercetărilor efectuate s-au construit instalaţii în valoare de sute de milioane lei. Dintre acestea citǎm : acetilena prin electrocracare — staţia experimentală nr. 1 ; instalaţiile de acetaldehidă-acid acetic de la staţia experimentală nr. 1 ; instalaţia de tetraclorură de carbon de 1 000 t/an şi derivaţi din metan, ce se va construi la Turda ; instalaţia de oxidare a parafinei de la SIN, care va produce, în 1959, o cantitate însemnată de acizi graşi ; fabricarea detergenţilor la Uzina de produse sodice nr. 1 ; valorificarea nisipurilor aluvionare la obţinerea albului de titan, a dolomitei la obţinerea oxidului de magneziu etc.

— S-a pus la punct tehnologia insectofungicidelor şi a îngrăşămintelor chimice, produse ce se fabrică astăzi şi cu ajutorul cărora se sprijină dezvoltarea agriculturii. Numai fabricarea insecticidelor de la „9 Mai" a însumat pînă în prezent valoarea de circa 300 milioane lei.

Munca de cercetare pentru îmbunătăţirea tehnologiei de fabricaţie în uzinele existente a adus importante avantaje economice, astfel : — mărirea capacităţilor de producţie la uzinele de acid sulfuric cu circa 10 000 t/an, intensificarea coloanelor de carbonatare la soda amoniacală etc. Numai prin intensificarea producţiei pe coloane s-au făcut economii la investiţii de circa 15 milioane lei.

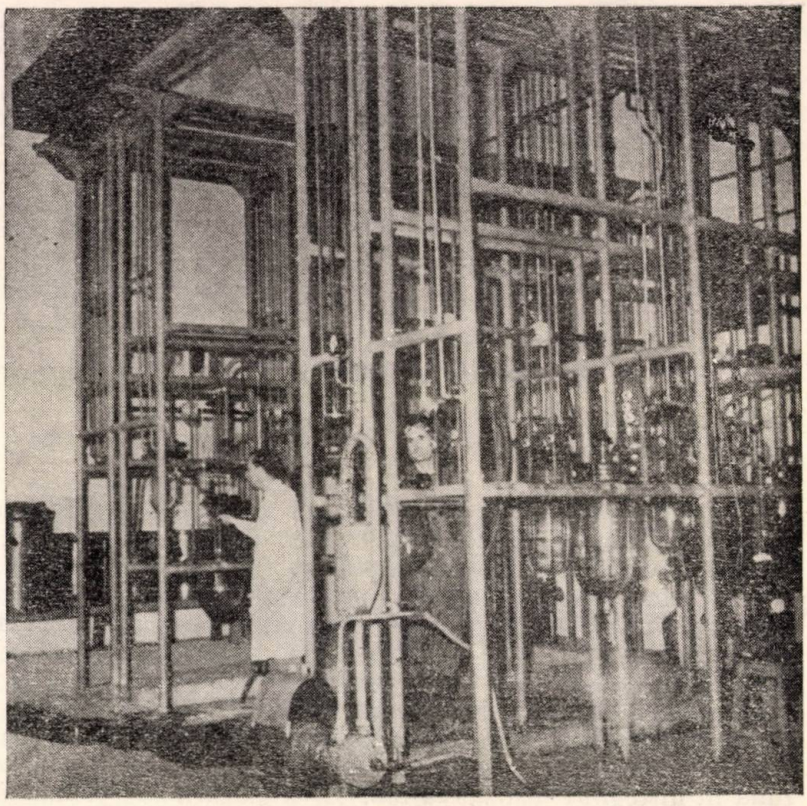


Fig. 2. Staţia universală de pilotare.

Institutul de Cercetări Chimico-Farmaceutice — ICCF — a rezolvat în ultimii ani 186 probleme privind preparări sau condiţionări de medicamente, elaborînd pentru ele procese tehnologice sau referate.

Din acestea, 93 teme au fost aplicate industrial şi sînt planificate a mai fi trecute în producţie încă 21 teme.

Dintre realizările cele mai importante din ultimii ani, menţionăm :

— antireumatice : Piramidon, Butamid, Algosedin, Salicilamidă ;

— anestezice : A.L.U., Xilina ;

— hormoni : Lactotropin, Tireotropin, Dietilstilboestrol ;

— vitamine : vitamina C, Mezoinozitol, acid nicotinic, acid pantotenic, vitamina B_{12} ;

— antidiabetice : Cloramfenicol, Aureociclina, Tetraciclina ;

— produse pentru diagnostic radioscopic : Iodoran, Colegrafi, Coletrast ;

— neuroleptice : Clordelazin, Delazina, Nervatil, Alergan ;

— antidiabetice per oral: Diabetamid, Insulina Zinc Globin ;

— diuretice : Diuramid ;

— analeptice : Pentazol ;

— alcaloizi din capete de mac : Morfina, Codeina, Dionina, Ergan, Ergotoxina, Scopolamina, Hipoveral etc.

Valoarea produselor fabricate pe baza proceselor tehnologice elaborate de ICCF este de aproximativ 158 milioane lei, iar valoarea celor 21 produse ce vor fi puse în fabricaţie în anul 1959 depăşeşte 17 milioane lei.

Încă din anul 1957, în staţiile pilot ICCF s-au preparat şi pus la dispoziţia Direcţiei generale de medicamente unele produse, ca : arterenol, xilină, diabetamid etc. Pentru viitor se va căuta ca instalaţia pilot să se organizeze pentru a face faţă atît pentru cercetarea în continuare a noilor medicamente, cît şi pentru producerea celor mai importante medicamente al căror necesar este sub ordinul zecilor de kilograme. Prin această producţie se va putea renunţa la importul unor medicamente.

În afară de cercetări, în institutele departamentale o atenţie deosebită se acordă laboratoarelor de uzină, care s-au înfiinţat în principalele combinate şi uzine chimice. Astfel, Laboratorul central de lacuri şi cerneluri de pe lîngă fabrica „13 Septembrie", Laboratoarele de cercetări de la Combinatul chimic nr. 1 „Karl Marx" şi Oraşul Victoria şi Laboratorul de cercetări al uzinelor metalurgice „Gh. Gheorghiu-Dej" şi Uzinele de produse sodice nr. 2, sînt nuclee de cercetare direct legate de activitatea instalaţiilor industriale existente în aceste uzine, precum şi de valorificarea materiilor prime şi subproduselor de care dispun aceste uzine, în vederea obţinerii de noi produse.

*

Atît la institutele departamentale, cît şi în laboratoarele uzinale, mai există lipsuri care se cer remediate.

Problema alegerii temei de cercetare pentru institutele şi laboratoarele ministerului trebuie să fie rezultatul unui studiu serios, cu privire pe de o parte la nivelul tehnic al procedeului pus în cercetare şi pe de altă parte la economicitatea procedeului respectiv.

Trebuie introduse numai acele probleme care se dovedesc că pot fi rezolvate în timp util şi vor aduce efecte economice favorabile în momentul cînd vor trece în producţia industrială.

Numai în acest fel se vor elimina deficienţele datorită faptului că, din numărul problemelor cercetate de institute, o parte au fost abandonate datorită neeconomicităţii producţiei industriale.

Coordonarea cercetărilor cu o finalitate industrială între institutele Academiei, Universităţii, Politehnicii şi Minister vor ridica nivelul cercetării şi vor accelera obţinerea rezultatelor dorite.

Coordonarea lucrărilor de cercetare între institutele departamentale şi laboratoarele de cercetări din uzine va permite o mai bună folosire a forţelor de cercetare, apropierea cercetării de activitatea practică industrială.

Legăturile directe dintre institutele de cercetări cu institutele similare din ţările prietene vor permite o mai bună cunoaştere a lucrărilor efectuate, respectiv eliminarea din planurile de cercetări a reproducerilor de procese tehnologice care pot fi obţinute prin colaborare cu ţările prietene.

Elaborarea planului de perspectivă de 15 ani, actualmente în curs, va permite o analiză mai adîncă a principalelor probleme care urmează a fi cercetate şi se va putea stabili pe o

perioadă de lungă durată, problemele care trebuie să fie rezolvate prin cercetările științifice. Avînd în vedere că cercetarea tehnico-științifică constituie avangarda realizării industriale, existența planurilor de perspectivă va permite elaborarea din timp a cercetărilor care preced industrializarea. De altfel, realizarea rapidă a cercetării poate și trebuie să contribuie la accelerarea ritmului de industrializare. În acest fel vor rezulta și liniile directoare care trebuie să urmeze cercetarea științifică în chimie.

Toate cercetările științifice din domeniul chimic, care vor fi elaborate cu scopul de a fi industrializate, trebuie să pornească de la baza proprie de materii prime, ca o condiție esențială a oricăror cercetări care se vor întreprinde în institutele noastre științifice și tehnice.

Colaborarea strînsă dintre toate institutele și laboratoarele de cercetări științifice și tehnice va contribui la realizarea sarcinilor puse de către partid și guvern, de a dezvolta într-un ritm accelerat industria chimică, ramură de bază a industriei grele, pilon al industrei socialiste.

PUTERNICA DEZVOLTARE A UZINELOR CHIMICE TURDA

Ing. I. David

Ca mai toate întreprinderile, și uzinele Chimice Turda au cunoscut o puternică dezvoltare în anii puterii democrat-populare.

Întreprinderea s-a instalat pe locul unei foste fabrici de celuloză, care devenind falimentară a fost preluată de către acest concern și pusă în funcțiune — după amenajările respective — la sfîrșitul primului război mondial. A fost instalată o electroliză a sării, înzestrată cu celule cu catod de mercur, clorul rezultat fiind în întregime utilizat la fabricarea clorurii de var necesare industriei textile și fabricării celulozei, iar soda caustică, topită, livrată în butoaie de tablă.

Ulterior, s-au construit și s-au pus în funcțiune cîteva secții noi de fabricație, ca : acid clorhidric sintetic, clor lichid, hipoclorit de sodiu, hidrogen comprimat, cum și o stație experimentală de clorurare fotochimică a gazului natural, avînd ca produs principal tetraclorura de carbon.

În special, sînt caracteristice două aspecte tehnico-economice ale vechii uzine, și anume :

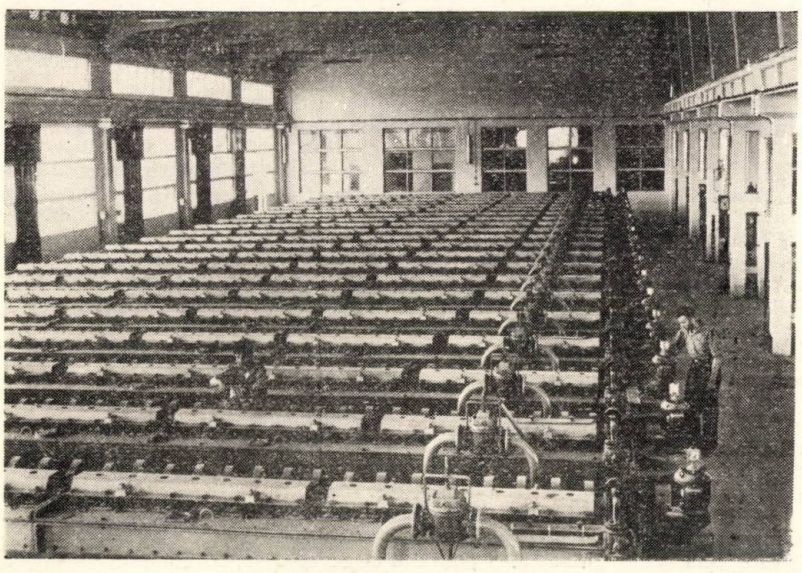


Fig. 1. Instalația de electroliză.

Instalațiile au fost utilate, în bună parte, cu agregate vechi sau demodate ; astfel, centrala termică a menținut în funcțiune aproape toate cazanele de abur preluate de la fabrica de celuloză făcînd doar completări cu unități noi pentru satisfacerea nevoilor de abur ale centralei de forță și ale secțiilor tehnologice, vechile fierbătoare de celuloză au fost transformate în rezervoare de leșie, principalul agregat de producerea curentului alternativ a fost achiziționat din străinătate ca mașină construită pentru funcționarea cu gaz sărac și adaptată pentru gaz natural ; instalația frigorifică de la secția de lichefiere a clorului a fost echipată cu compresoare vechi de bioxid de carbon.

Cu toată această metodă tipic capitalistă de realizare a investițiilor, uzina a lucrat tot timpul nerentabil, fiind nevoită, în special în ultimii ani, să distrugă o bună parte din clorul produs, cheltuielile respective fiind suportate de soda caustică, fabricată în cantitățile strict cerute de industria mătăsii artificiale. S-au înregistrat luni în care 90 % din clorul produs a fost neutralizat cu lapte de var și evacuat la canal, iar restul secțiilor lucrau periodic. Însăși electroliza, dotată cu 42 de celule de 10 000—11 000 A, nu realiza în medie anuală o sarcină mai mare ca 6 000 A, la un număr de 32 — 33 celule în funcțiune.

Operațiile de război din toamna anului 1944 în regiunea Turda s-au soldat cu avarii serioase pentru uzină, care a fost în mare parte distrusă. Astfel, electroliza a fost complet distrusă, iar hala de mașini grav avariată ; abia după doi ani s-a putut relua fabricația, cu un număr de celule mult reduse iar o parte din vechile instalații nici nu au mai fost repuse în funcțiune.

*

O dată cu actul naționalizării, industria produselor clorosodice și-a luat locul ce i se cuvenea în rîndul

marilor industrii. Ca urmare a acestui fapt, electroliza a fost readusă imediat la capacitatea ei anterioară şi secţia de acid clorhidric a fost repusă în funcţiune cu instalaţii noi, procurate din import. Imediat după aceea, s-a trecut la fabricarea insecticidelor şi s-a întocmit un plan de sistematizare şi dezvoltare a uzinei, a cărui realizare se apropie de sfîrşit, toate instalaţiile proiectate urmînd să intre în funcţiune pînă la sfîrşitul acestui an. Creşterea capacităţii de producţie a fost de 350% faţă de anul 1948 (=100%).

Noile secţii de fabricaţie sînt înzestrate cu utilaje de tipul cel mai modern şi utilizează procesele tehnologice cele mai recente. Arătăm astfel că instalaţia nouă de electroliză este înzestrată cu celule de mare intensitate, staţia de redresare a curentului fiind echipată cu redresori cu contacte, iar purificarea saramurii se face după un procedeu modern, după principiul saturaţiei în $CaSO_4$. Controlul şi reglarea sînt automatizate, iar condiţiile de lucru diferă fundamental de cele anterioare; secţia de lichefiere a clorului este echipată cu compresoare rotative, iar sinteza acidului clorhidric se face în sobe de oţel, în loc de sobe de cuarţ; clorura de polivinil se va fabrica atît prin procedeul suspensie, cît şi prin emulsie, iar calitatea va fi comparabilă cu cea a produselor străine; hexacloranul se obţine printr-un procedeu fotochimic, urmat de o concentrare a izomerului gama pînă la 35%; tetraclorura de carbon se obţine printr-un procedeu nou de clorurare termică, avînd ca produs secundar cloroform şi percloretilenă etc.

Evident, nu numai secţiile de producţie au beneficiat de noile investiţii. Concomitent cu acestea au fost reconstruite în întregime şi reţelele de abur, apă, canalizare, energie etc. şi drumurile au fost în întregime reconstruite.

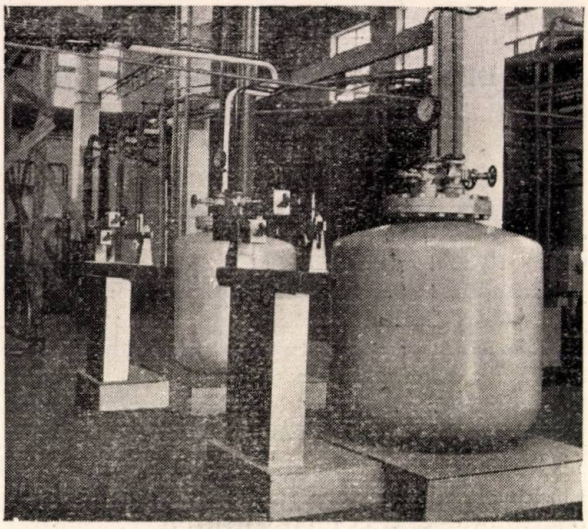
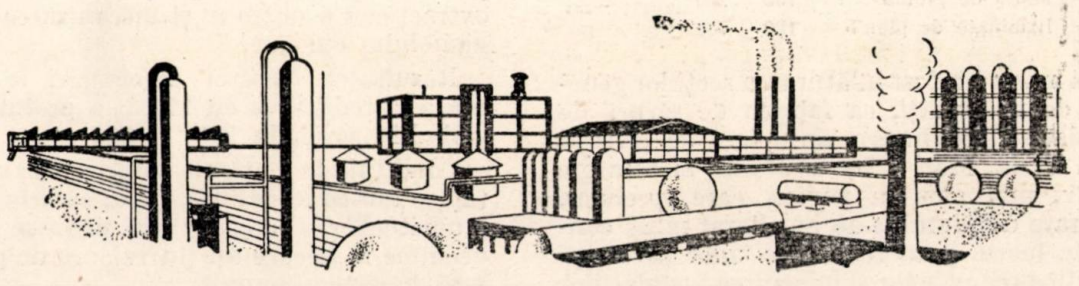


Fig. 2. Secţia de clor lichid.

Dezvoltarea Uzinelor Chimice Turda nu s-a oprit însă aici. A doua etapă de dezvoltare va începe în curînd şi aceasta va aduce cu sine o nouă creştere a sortimentelor şi a capacităţilor de producţie.

Se va mări capacitatea de producţie a electrolizei, acetilena necesară clorurii de polivinil va fi produsă pornind de la gaz natural, în loc de carbid; se va fabrica polietilenă, iar sortimentul de insecto-fungicide se va îmbogăţi cu noi produse. Va apare tricloretilena ca un nou solvent fabricat în ţară.

Exprimată în cifre, valoarea producţiei globale a Uzinelor Chimice Turda va fi — în anul 1959 — de 28 de ori mai mare decît cea din 1948 şi va fi încă considerabil mărită după realizarea celei de-a doua etape de dezvoltare.



DEZVOLTAREA UZINELOR CHIMICO-METALURGICE „GH. GHEORGHIU-DEJ"

Ing. G. Kishegyi

Construite în perioada de aparentă prosperitate care a urmat primului război mondial, de către un grup de capitaliști, pentru a prelucra produsele obținute în exploatările miniere proprii din regiune, dezvoltarea uzinei „Phönix" înainte de naționalizare a avut loc fără o orientare în ceea ce privește planul general, scopul urmărit fiind numai realizarea maximului de profit cu investiții cît mai mici.

Deoarece se prelucrau produse miniere din regiunea Baia Mare, această uzină era profilată pentru prelucrarea unor sorturi de concentrate : zincos, cupros, plumbos și pirite. De aceea, această uzină era caracterizată printr-o mare varietate de produse și procese tehnologice.

Astfel, pentru valorificarea acidului sulfuric rezultat din prăjirea concentratelor piritoase obținute, s-a ajuns, în afară de sectorul de metalurgie neferoasă, la crearea sectorului chimic anorganic de săruri și acizi, ca : sulfat de cupru, sulfat de sodiu, sulfat de zinc, sulfat de aluminiu, alaun, sulfură de sodiu, acid clorhidric, tiosulfat de sodiu, miniu de plumb, gri de zinc etc.

Halele industriale erau mici, joase, înghesuite, fără lumină și fără ventilație, iar instalațiile tehnologice, mai ales în secția metalurgie, au fost aduse din străinătate în stare de uzură înaintată, în marea lor majoritate.

Entuziasmul cu care oamenii muncii au primit actul istoric al naționalizării mijloacelor de producție s-a resimțit în noua atitudine față de muncă și în dezvoltarea uzinelor cu noi capacități de producție și noi sortimente. Prima consecință a fost o mărire a productivității muncii și, ca urmare, o creștere a producției la principalele sortimente, după cum se poate vedea din cifrele de mai jos, în procente :

	1949	1958
Acid sulfuric	100	140
Acid clorhidric	100	140
Sulfură de sodiu	100	242,3
Bicromat de sodiu	100	148
Miniu de plumb	100	230
Laminate de plumb	100	761

Prima măsură a fost înlăturarea secțiilor generatoare de nocivități, ca fabrica de săruri de arsen, dată fiind marea apropiere de centrul orașului Baia Mare. La sectorul metalurgic extractiv, mai ales în partea care prelucra concentrate de plumb s-au ameliorat mult condițiile de lucru, prin realizarea unor investiții pentru filtrarea gazelor și înlocuirea instalațiilor necorespunzătoare din punct de vedere al nivelului tehnic și al condițiilor de muncă (topire, aglomerare și convertizarea cuprului).

Alte investiții importante, realizate după anul 1948, sînt : canalul de fum și coșul de dispersie ; laboratorul central spațios și modern, cuprinzînd și secția de cercetări, precum și instalații pilot, secții pentru prepararea reactivilor și biblioteca ; o centrală termică nouă cu instalații moderne de dedurizare a apei.

Pînă în anul 1956, au existat mai multe centrale risipite în incinta uzinei, dintre care una avea un cazan de locomotivă din secolul trecut, încălzit prin arderea rumegușului de lemn.

Secția de prerafinare a cuprului de convertizor și turnarea lui în anozi pentru rafinarea electrolitică sînt în curs de terminare. Aproape întreaga uzină a fost reconstruită, iar lucrările de modernizare și amplificare continuă.

Investițiile s-au făcut pentru : secția nouă de aglomerare și amplificarea secției de miniu de plumb construită în anul 1952 ; secția de bioxid de sulf lichid ; secția plumb de acumulator ; refacerea fabricii de acid sulfuric ; refacerea fabricii de acid clorhidric ; amplificarea secției de sulfură de sodiu ; amplificarea fabricii de pămînt decolorant ; posturi noi de transformatori etc.

Succese importante s-au obținut și pe linia mecanizării și ușurării muncilor grele. Așa s-a putut rezolva problema dizolvării topiturilor brute la sulfura de sodiu, prin înlocuirea a patru dizolvatoare de tip vechi, cu productivitate redusă și deservire anevoioasă, printr-un singur dizolvator rotativ. De asemenea, s-a reușit să se mecanizeze evacuarea prin pomparea nămolului arsenios de la fabrica de acid sulfuric, cum și evacuarea și încărcarea prafului volatil de la filtrele electrice, cu ajutorul unui transportor elicoidal.

Un progres însemnat pe această linie l-a constituit introducerea extractoarelor de tip Dorr la fabricarea bicromatului de sodiu, prin care, paralel cu îmbunătățirea randamentului de extracție, s-a obținut și mecanizarea evacuării nămolului epuizat.

Rezultatele acestei preocupări se concretizează în reducerea cu 17,1% a prețului de cost global în perioada 1951—1958.

Condițiile de viață ale muncitorilor se îmbunătățesc din ce în ce mai mult ; salariul mediu al muncitorilor a crescut ; ei primesc prime de vechime în fiecare an (în valoare de peste 10% față de cîștigul anual).

În oraș, s-a construit și se amplifică cartierul muncitoresc cu noi blocuri de cîte 72 apartamente.

În ultimii ani, uzinele „Gh. Gheorghiu-Dej" au primit și steagul de întreprindere fruntașă pe ramură și au realizat importante economii. Datorită acestor rezultate mobilizatoare, muncitorii, tehnicienii și inginerii acestei uzine luptă activ pentru mărirea productivității muncii și scăderea prețului de cost.

CONTRIBUȚIA COMBINATULUI CHIMIC Nr. 1 LA DEZVOLTAREA ECONOMIEI NAȚIONALE

Ing. A. Diaconescu

Actul istoric al naționalizării a găsit reunite pe același teritoriu două uzine aparținînd administrativ la două societăți anonime diferite, uzine care prezentau un grad de uzură destul de mare datorită exploatării intense din anii războiului. Profilul celor două uzine vecine se mărginea la cîteva produse.

După naționalizare, dezvoltarea Combinatului chimic nr.1 s-a făcut într-un ritm rapid, atît în ceea ce privește volumul, cît și sortimentele. Astfel, treptat au fost construite și puse în funcțiune instalații noi, ca: fenol, rășini, bachelite; săruri de amoniu (carbonat de amoniu, sulfat de amoniu, azotat de amoniu, hexametilentetramină, azotit și azotat de sodiu); produse intermediare pentru industria coloranților și industria farmaceutică (nitrobenzen, dinitrotoluen, dinitroclorbenzen, paranitroclorbenzen); îngrășăminte chimice azotoase; mase plastice (aminoplaste, celuloid); prelucrări de mase plastice ca bunuri de larg consum (95 sortimente) și presături industriale (80 sortimente); nitroceluloze pentru lacuri.

Ca urmare a acestei dezvoltări și datorită atitudinii noi față de muncă și elanului patriotic al întregului colectiv al combinatului, sarcinile de plan au fost realizate și depășite, an de an, așa cum reiese din compararea cîtorva indici mai importanți:

— producția globală realizată în anul 1958 este de 10,23 mai mare decît cea realizată în 1948;

—productivitatea muncii în anul 1958 a crescut de 5,26 ori față de cea din anul 1948;

— prețul de cost a scăzut în aceeași perioadă cu 46,26%.

Datorită uzurii instalațiilor, pînă în 1949 nu se reușise să se obțină decît o treime din producția de amoniac a capacității nominale. Colectivul tehnic al secției, sub îndrumările tehnice ale regretatului ing. U. Corina, specialist recunoscut în acest domeniu, a reușit ca în cîțiva ani să împătrească producția.

Luînd ca an de bază anul 1949, producția de amoniac a crescut după cum urmează (exprimată în procente):

1949	1952	1956	1958
100	150	337	405

iar prețul de cost a scăzut în 1958 cu 18% față de anul 1949.

Raportată la anul 1952, ca an de bază, producția de fenol a Combinatului chimic nr. 1 a crescut astfel (exprimată în procente):

1952	1956	1958
100	209	675

Ca urmare, în anul 1958, consumurile specifice au fost reduse față de 1956, la benzen cu 15%, iar la soda caustică cu 25%.

Acest fapt se oglindește și în prețul de cost, care a scăzut în 1958 cu 58% față de anul 1949.

Luptînd pentru traducerea în viață a sarcinilor trasate de partid și guvern sectorului industriei chimice, de a deveni o industrie producătoare de materii prime pentru celelalte ramuri industriale, un colectiv de tehnicieni din secția nitroderivaților hidrocarburilor aromatice a realizat o serie de noi produse intermediare, ca: dinitroclorbenzen, *p*-nitroclorbenzen, eutectic, α-nitronaftalină și *m*-dinitrobenzen, produse mult cerute de industria farmaceutică și de industria de coloranți.

În urma realizării noilor sortimente, producția la produse intermediare a crescut față de 1949 astfel:

1949	1952	1956	1958
100	234	530	565

Economiile realizate prin inovații, în cadrul Combinatului chimic nr. 1, depășesc cifra de 20 milioane lei și numeroși muncitori, tehnicieni și ingineri și-au înscris numele în rîndul inovatorilor. Datorită măririi sortimentelor de produse intermediare, și producției mereu crescînde, Combinatul chimic nr. 1 a devenit un factor important pentru economia națională, condiționînd dezvoltarea industriei de coloranți și a industriei farmaceutice.

Dezvoltarea minerităului este de asemenea condiționată de o serie de produse ale combinatului. Totodată, datorită producției de îngrășăminte azotoase, se contribuie la sporirea producției agricole.

Muncitorii, tehnicienii și inginerii Combinatului chimic nr. 1 vor depune și mai departe toate eforturile pentru a contribui la înflorirea economiei socialiste a Republicii Populare Romîne.

O REALIZARE A INDUSTRIEI CHIMICE DIN R.P.R. — FABRICA DE MASE PLASTICE „BUCUREȘTI"

Ing. S. Lucescu

Una din industriile care au luat naștere la începutul acestui secol și care s-a dezvoltat în mod deosebit, este și industria prelucrătoare a maselor plastice.

Pe măsură ce s-au creat, prin sinteză, mase plastice noi, cu proprietăți remarcabile și deci cu utilizări variate și multiple, tehnologia fabricării maselor plastice și aceea a prelucrării lor s-au dezvoltat în mod continuu și cu pași repezi.

Dacă în alte țări se fabricau și se prelucrau mase plastice, la noi în țară, pînă în anul 1948, nu existau decît cîteva ateliere pentru prelucrarea bachelitei, dotate cu un utilaj rudimentar și în care condițiile de muncă lăsau mult de dorit. În această perioadă de vreme, articolele din mase plastice se importau.

Începînd din anul 1948, o dată cu naționalizarea industriei, intervenind o cotitură importantă în ritmul dezvoltării industriei din țara noastră, s-au construit la diferite întreprinderi din țară secții pentru prelucrarea maselor plastice termorigide (bachelită, aminoplaste etc.) și termoplaste.

Astfel a luat ființă fabrica de mase plastice „București", în cadrul căreia s-a construit o secție pentru prelucrarea termoplastelor, prevăzută cu o tehnologie și utilaje din cele mai moderne. Materiile prime care se prelucrează în mod curent sînt : clorura de polivinil (C.P.V.) în amestecuri dure și plastifiate, polietilena și polistirenul.

Utilajele cu care este dotată secția prezintă un înalt nivel tehnic, respectiv un grad de automatizare și mecanizare foarte ridicat și cu mare productivitate. Grație construcției moderne a acestor utilaje, materia primă este supusă, în interiorul aceleiași mașini, la o serie de operații cu caracter fizic, ieșind la sfîrșitul ciclului tehnologic transformată în produse finite. Din punctul de vedere al securității muncii, aceste utilaje sînt dotate cu dispozitive de protecție, în jurul pieselor în mișcare.

Printre procedeele de prelucrare a termoplastelor, aplicate la Fabrica „București", sînt de menționat : presarea prin injecție, extruderea sub formă de profile, țevi, plăci, folii etc., prelucrarea prin vacuum, sudarea foliilor cu mașini speciale, fitinguri pentru tuburi Bergmann etc.

Din punct de vedere constructiv, atelierele de fabricație au fost prevăzute cu instalații care să asigure condiții de lucru cît mai bune, ca de exemplu : instalații de încălzire și ventilație, grupuri sociale, dotate cu dușuri și vestiare etc.

O dată cu dezvoltarea secției pentru prelucrarea termoplastelor, s-au luat măsuri pentru dezvoltarea armonioasă a fabricii „București", măsuri care prevăd gruparea clădirilor pe secții de fabricație, separarea depozitelor de materii prime și produse finite, crearea de ateliere pentru executarea și repararea matrițelor, întreținerea și repararea utilajelor, precum și mărirea capacității surselor de utilități.

Produsele rezultate prin prelucrarea maselor plastice își găsesc utilizări numeroase și variate în diferite ramuri ale industriei, precum și ca obiecte de folosire curentă. Din prima categorie se menționează : țevi și furtunuri flexibile de diferite diametre, destinate transportului apei sau lichidelor corosive (acizi, alcalii etc.), profile, tuburi Bergmann și Panzer pentru industria electrotehnică, foi dure și folii pentru ambalaje etc. Printre produsele din a doua categorie fac parte : căldări, ligheane, pahare, cești, farfurioare, tăvi, untiere, săpuniere, coșulețe, ambalaje diferite, periuțe de dinți și de unghii, flacoane etc.

În afară de aceste produse rezultate prin prelucrarea cu utilaje cu un grad înalt de mecanizare a operațiilor, sînt de menționat diferite articole din mase plastice, care comportă manoperă într-o măsură mai largă, cum sînt hainele impermeabile, plasele pentru piață, articole de marochinărie, articole sudate, jucării etc. Unele din produsele create prin prelucrarea maselor plastice înlocuiesc produse care nu de mult se fabricau numai din metale feroase sau neferoase, economisindu-se astfel cantități importante de materii prime deficitare. Datorită greutății lor specifice mici, produsele din mase plastice micșorează greutatea construcțiilor sau ușurează transportul și folosirea lor pe lîngă alte calități remarcabile (rezistență la coroziune, proprietăți dielectrice ridicate, înfățișare plăcută etc.) pe care le posedă.

Fabrica de mase plastice „București' constituie o unitate-școală pentru formarea muncitorilor, tehnicienilor și inginerilor fabricilor prelucrătoare de mase plastice, care vor lua ființă în viitorul apropiat, contribuind în acest mod la progresul tehnic și economic al țării noastre.

EVOLUŢIA UZINELOR CHIMICE „NICOLAE TECLU" ÎN ANII REGIMULUI DE DEMOCRAŢIE POPULARĂ

Ing. V. Duma

Puţine sînt industriile chimice din ţară care să fi marcat, în anii regimului de democraţie populară — şi anume în perioada imediată de după naţionalizare — o evoluţie aşa de însemnată ca Uzinele chimice „Nicolae Teclu".

Această evoluţie se referă atît la creşterea rapidă a capacităţii de producţie şi mărirea sortimentelor la produsele de bază, cît şi la completarea profilului cu produse noi. Materia primă care stă la baza fabricatelor acestor uzine este gazul natural, iar în chimizarea lui s-a mers pe următoarele direcţii :

— obţinerea negrului de fum după procedeul canalelor şi procedeul furnalelor ;
— obţinerea formaldehidei prin oxidarea lentă, în prezenţă de catalizatori, a gazului natural ;
— obţinerea acidului formic şi acidului oxalic cu a sulfatului de sodiu anhidric ca produs secundar ;
— obţinerea metacrilatului de metil (sticla plexi), în acest scop utilizîndu-se acidul cianhidric şi acetona, ambele produse obţinute din gaz natural.

Pînă la naţionalizare, producţia se rezuma numai la primele două domenii de fabricaţie : industria de negru de fum şi fabrica de formaldehidă cu procese tehnologice rudimentare fără a se asigura o chimizare mai largă a gazului natural.

Interesele capitalului monopolist din regimul burghezo-moşieresc nu doreau să se dezvolte o industrie chimică în ţara noastră şi mergeau pe linia utilizării gazelor naturale drept combustibil, — deci profituri mari prin exploatare crîncenă, fără investiţii industriale mari.

Născută din obligaţia de a recupera o parte din gazele ce erupeau în liber la sonda nr. 5, deschisă prin craterul format la 13 iulie 1933, industria de negru de fum s-a dovedit, ulterior, că răspundea unei necesităţi reale.

Cu instalaţii rudimentare s-au construit case de ardere avînd un consum exagerat de peste 70 m^3/kg şi producînd un negru de fum denumit Carbomet 3, destinat fabricării anvelopelor.

Intr-o instalaţie veche demontată dintr-o regiune petroliferă s-a produs un alt tip de negru de fum denumit Carbomet S. Aplicînd un brevet polonez, cu procedeul furnalelor scurte, denumit şi de disociere, s-a obţinut produsul Metanex 37.

Toate aceste produse se obţineau în cantităţi mici, în instalaţii vechi, care la naţionalizare aveau amprenta utilajelor mult uzate.

După actul naţionalizării s-au luat măsuri de redresare, de recondiţionarea utilajelor vechi şi de mărirea capacităţilor de producţie. Astfel, putem desprinde o puternică dezvoltare a capacităţilor de producţie în perioada 1949—1953 şi o creştere deosebită în anii 1955—1957.

Aceste creşteri de producţie coincid cu perioada de investiţii masive ulterioare, în care interval s-au construit fabrici de negru de fum de canale, fabrica negru de fum disociere nr. 2 şi fabrica negru de fum de furnale lungi.

Procesul tehnologic a fost astfel pus pe baze noi în ceea ce priveşte fabricarea negrului de fum de furnale şi ajutorul Uniunii Sovietice în acest domeniu a fost foarte preţios, fabrica fiind adusă în întregime din U.R.S.S. Colaborarea cu specialiştii sovietici în acest domeniu ne-a fost de un mare folos, îmbunătăţind în general condiţiile de control şi randamentele, la toate fabricile de negru de fum.

A doua perioadă de creştere a producţiei reprezintă trecerea fabricaţiei pe regim mixt, ceea ce a condus la o mărire sensibilă a productivităţii.

Sortimentele de negru de fum ce se obţin în prezent sînt următoarele : negru de fum activ de canale, negru de fum de furnal scurt tip SRF, negru de fum de furnale lungi tip HMF şi FF, iar în curs de cercetare sînt lucrări pentru a produce şi tipurile de furnal active şi superactive.

Se ştie că formaldehida este un produs cu un mare domeniu de întrebuinţare şi formează de fapt industria grea a chimiei organice, încît obţinerea ei prin oxidare directă reprezintă o soluţie avantajoasă. Această fabrică a fost prima realizare în lume a procedeului GHH, însă punerea la punct a procedeului a durat trei ani de zile. În 1953 s-a mărit capacitatea de producţie cu 50% a formaldehidei. O serie de

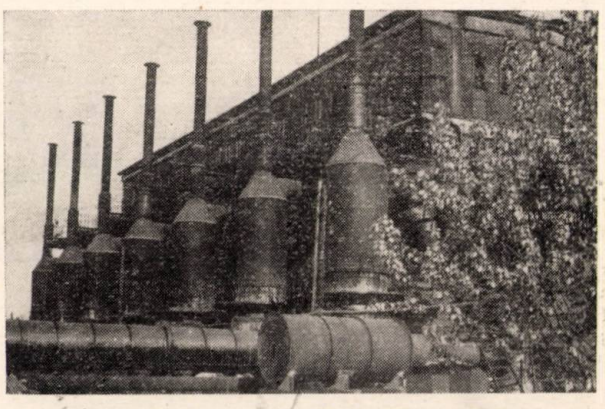


Fig. 1. Scrubere de la fabrica Negru de fum.

cercetări făcute atît de noi, cît și de cercetătorii sovietici și din alte țări, conduc la concluzia că procedeul se poate perfecționa și că prezintă chiar avantaje tehnico-economice, față de procedeul de largă aplicație — gaz natural — gaze de sinteză — alcool metilic. Dezvoltarea producției de formaldehidă după acest procedeu s-a oprit la noi în țară la această instalație, pînă ce nu se vor rezolva și aduce perfecționările prin care să devină tot așa de avantajos ca cel pe linia de alcool metilic.

Tot în intervalul de după naționalizare se menționează intrarea în funcțiune a fabricii de acid formic și acid oxalic. Intrarea în funcțiune a acestei fabrici a avut loc în trimestrul IV al anului 1953, iar produsele acestei fabrici se folosesc atît în țară, cît și în străinătate. Trebuie să subliniem că și această fabrică a fost realizată numai cu ajutorul sovietic.

În profilul acestor uzine apare însă și metacrilatul de metil — sticla organică — produs nou și foarte valoros din gaz natural. În acest caz din gazul natural se obține în primul rînd acetona, prin procedeul gaz natural — acetilena, prin procedeul oxidativ — acetona și apoi acid cianhidric din gaz natural, amoniac și aer. Toate materiile prime care contribuie la fabricarea sticlei organice se obțin din gaz natural, încît față de toate celelalte fabricații reprezintă un stadiu foarte înaintat de chimizare.

Începutul acestei fabricații este bazat pe cercetările întreprinse în acest scop de Institutul CHIMIGAZ, încît rezultă că eforturile de chimizare a gazului natural sînt în prezent planificate și această bogăție naturală devine o sursă de materii prime pentru industria chimică.

Această dezvoltare a avut drept urmare creșterea numărului de angajați și ca o consecință imediată crearea a două colonii însemnate, una la Prostea-Mare și alta la Copșa-Mică. Colonia de la Copșa-Mică a devenit în prezent un centru muncitoresc, iar în colonie s-au construit un spital cu sanatoriu de noapte, o școală profesională și o școală tehnică de chimie, un cămin cultural cu cinematograf, teren sportiv etc.

Grija față de om este evidentă și a fost posibilă numai sub regimul de democrație populară.

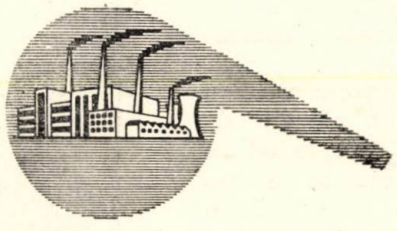
Alături de această industrie, în scopul de a perfecționa actualele procedee și a trece la alte produse mai valoroase, s-a creat Institutul CHIMIGAZ, care la 1 mai 1959 a împlinit cinci ani de activitate.

Colaborarea dintre acest institut și Uzinele Chimice „Nicolae Teclu" a fost fructuoasă și ca rezultate mai importante citățm :

— rezolvarea cu forțe interne a problemei perlării negrului de fum și fabricarea polimetacrilatului de metil, problemă pusă la punct de CHIMIGAZ.

Fabricarea sticlei organice — metacrilatul de metil — a fost precedată de rezolvarea fabricării acidului cianhidric din gaz natural, amoniac și aer după un procedeu modern de fabricație. Institutul CHIMIGAZ a rezolvat de asemenea și această problemă, încît a fost în situația de a preda întreaga instalație pentru prelucrare Uzinelor „Nicolae Teclu".

Bilanțul activității acestor uzine este bogat în realizări și succesele obținute în domeniul chimizării gazului metan denotă devotamentul deosebit și nivelul tehnic ridicat cu care s-a lucrat în acest domeniu.



ACTIVITATEA DE PROIECTARE, FACTOR IMPORTANT ÎN DEZVOLTAREA INDUSTRIEI CHIMICE

Ing. E. Bodnar
Candidat în ştiinţe tehnice
Director tehnic al Institutului de Proiectări Chimice

Trecînd în revistă, cu ocazia sărbătoririi celei de-a 15-a aniversări a eliberării ţării noastre, succesele dobîndite în acest interval de industria noastră chimică, trebuie să ne oprim şi asupra realizărilor obţinute de activitatea de proiectare, factor important în dezvoltarea tinerei noastre industrii chimice.

Producţia industriei chimice din Romînia capitalistă reprezenta, în anul 1938, doar 2,2% din producţia industrială a ţării, deşi erau cunoscute, încă cu mult timp înaintea celui de-al doilea război mondial, condiţiile favorabile din ţara noastră, date fiind bogăţiile ei naturale (petrol, gaz natural, sare) pentru crearea unei puternice industrii chimice. Producţia industriei chimice din acea epocă a fost materializată prin cîteva întreprinderi mai mari şi o serie de ateliere şi laboratoare ce condiţionau şi ambalau produsele chimice importate.

Din capitalul investit în marile întreprinderi chimice, 72% era deţinut de capitalişti străini, iar importul de produse chimice din anul 1938 reprezenta 10% din importul total al ţării.

Secţiile de producţie ale uzinelor chimice erau profilate la capacităţi minore, nesatisfăcînd nici cel puţin consumul intern, şi ele erau realizate de către specialişti străini, după proiecte străine şi cu utilaje importate.

În perioada de după 23 August 1944, activitatea de proiectare în cadrul industriei chimice a fost strîns legată de dezvoltarea acestei ramuri industriale. Refacerea industriei chimice distrusă de război s-a efectuat în cadrul sarcinilor trasate de Conferinţa naţională a Partidului Comunist Romîn din anul 1945. În această primă perioadă refacerea secţiilor s-a efectuat pe baza proiectelor elaborate de tehnicienii uzinelor respective.

Mai tîrziu, în cadrul Comisiei ministeriale de redresare economică şi stabilizare monetară (1947), s-a pus problema valorificării pe cale chimică a gazului metan, una din cele mai însemnate bogăţii naturale de care dispune ţara noastră şi care reprezintă materia primă de bază pentru o serie foarte mare de produse chimice. Astfel, s-a constituit în decembrie 1947 Subcomisia gazului metan şi s-a creat încă în februarie 1948, pe lîngă Industriile Chimice de Stat, o grupare de cercetare cu un birou tehnic şi de construcţii, un atelier de aparate şi o unitate de staţii pilot şi semiindustriale. Constituirea acestui birou tehnic şi de construcţii reprezintă prima apariţie a unui nucleu de proiectare organizat pentru industria chimică la noi în ţară.

După actul revoluţionar din 11 iunie 1948, al naţionalizării întreprinderilor industriale, a minelor, a transportului, a băncilor şi a societăţilor de asigurare a fost creat şi sectorul socialist al industriei chimice. Încă în anul 1948, în cadrul programărilor de producţie, tînăra industrie chimică naţionalizată a avut ca sarcină să studieze utilizarea la maximum a capacităţilor existente şi crearea de capacităţi noi în cadrul întreprinderilor în funcţiune, lucru ce cerea o serie de investiţii, iar efectuarea acestora era legată şi de munca de proiectare.

În aceste condiţii tehnicienii de la întreprinderi nu au putut să facă faţă lucrărilor de proiectare necesare iar biroul tehnic şi de construcţii din gruparea de cercetare de pe lîngă Industriile Chimice de Stat nu mai putea cuprinde problemele cerute de ritmul vertiginos de dezvoltare a industriei chimice.

Astfel, încă în iulie 1948, au fost create Întreprinderile chimice pentru cercetări şi producţie semi-industrială — ICEPS — avînd ca obiect, printre altele, dezvoltarea construcţiei de aparate şi instalaţii, sarcină ce se realiza prin biroul tehnic şi de construcţii şi care, practic, proiecta instalaţiile semiindustriale şi unele instalaţii industriale, urmărind în acelaşi timp executarea părţilor ce compun instalaţiile, în paralel cu montarea lor.

În cadrul primului plan anual din 1949, necesitatea de a dezvolta cît mai repede industria chimică la noi în ţară era din ce în ce mai imperativă. Problemele de cercetare şi de proiectare se înmulţeau, iar biroul tehnic şi de construcţii din cadrul ICEPS nu mai putea cuprinde problemele de proiectare, ridicate de pe o parte de activitatea de cercetare proprie, iar de pe altă parte de necesitatea reconstruirii întreprinderilor chimice preluate prin actul naţionalizării.

Ca urmare, prin Hotărîrea Consiliului de Miniştri nr. 604 din 1950, pe data de 1 aprilie 1950 a fost creat Institutul de proiectare pentru fabrici de produse chimice — IPROCHIM — avînd ca obiect proiectarea de instalaţii şi fabrici pentru industria chimică, construirea de prototipuri de aparataj chimic, experimentarea fabricaţiei produselor chimice în instalaţii semiindustriale şi producţia pe scară semi-industrială a produselor chimice. Astfel, a luat naştere primul institut de proiectare pentru fabrici de produse chimice la noi în ţară, institut care în decurs de 10 ani s-a transformat dintr-un nucleu de cîţiva ingineri ce cuprindea Gruparea de cercetare, într-un institut bine organizat care cuprinde astăzi toate domeniile de activitate ale industriei chimice şi este capabil să rezolve problemele complexe ce se pun în cadrul proiectării unei întreprinderi chimice complete.

Din punct de vedere organizatoric, IPROCHIM, de la data înfiinţării sale, s-a perfecţionat incontinuu, creîndu-şi în măsura necesităţilor sectoarele de proiectare şi serviciile sale funcţionale, urmărind permanent perfecţionarea activităţii sale de proiectare şi avînd ca scop elaborarea de proiecte la un nivel tehnic cît mai înaintat şi în condiţii cît mai economice.

Îmbunătăţirea calităţii muncii de proiectare în cadrul institutului, în decursul anilor, a fost strîns legată de creşterea nivelului tehnic al cadrelor sale. În perioada de după 23 August 1944 şi pînă astăzi, datorită grijii permanente a partidului şi guvernului în ce priveşte creşterea de cadre noi, s-a format o întreagă generaţie de noi ingineri şi tehnicieni entuziaşti, care dobîndind experienţă în uzine şi pe şantiere, lucrează astăzi în cadrului IPROCHIM.

Nivelul tehnic al proiectanţilor a crescut în munca practică de zi de zi în proiectare, precum şi datorită faptului că au fost create posibilităţi largi de schimb de experienţă, atît prin deplasări în Uniunea Sovietică, în ţările de democraţie populară şi în alte ţări, cît şi prin vizitele specialiştilor din aceste ţări la noi, precum şi datorită faptului că s-au creat condiţii pentru primirea din Uniunea Sovietică şi celelalte ţări de democraţie populară a unei documentaţii de proiectare valoroasă.

Institutul de Proiectări Chimice este organizat astăzi pe ateliere de specialitate. În cadrul acestei organizări se disting următoarele sectoare principale de activitate, şi anume: de tehnologie, de construcţii şi arhitectură, de utilaje, de instalaţii şi utilităţi.

Sectorul de concepţie de bază al institutului îl formează sectorul tehnologic, care este organizat pe ateliere de specialitate corespunzînd diferitelor ramuri de bază ale industriei chimice. Aceste ateliere sînt: de acid sulfuric şi chimie anorganică, de metalurgie neferoasă, de petrochimie şi cauciuc sintetic, de chimizare a gazului metan, de sinteză organică, diverse şi medicamente, de minieri.

Dezvoltarea organizatorică a institutului s-a făcut în concordanţă cu necesitatea de a rezolva problemele de proiectare ridicate de ritmul de dezvoltare a industriei chimice şi s-a

materializat printr-o serie de parametri care sintetizează volumul şi calitatea muncii depuse în proiectare.

Analizînd dinamica volumului de muncă concretizat prin numărul de ore efectiv prestate, în raport cu dinamica producţiei globale chimice pe perioada 1950 — 1959 (fig. 1), se constată că dinamica orelor prestate în proiectare este mult mai rapidă în prima parte a perioadei, ca efect pe de o parte a necesităţii de a acoperi cu proiecte investiţiile afectate industriei chimice în plină refacere, iar pe de altă parte din cauza nivelului profesional scăzut al cadrelor de proiectanţi în plină formare şi şcolarizare.

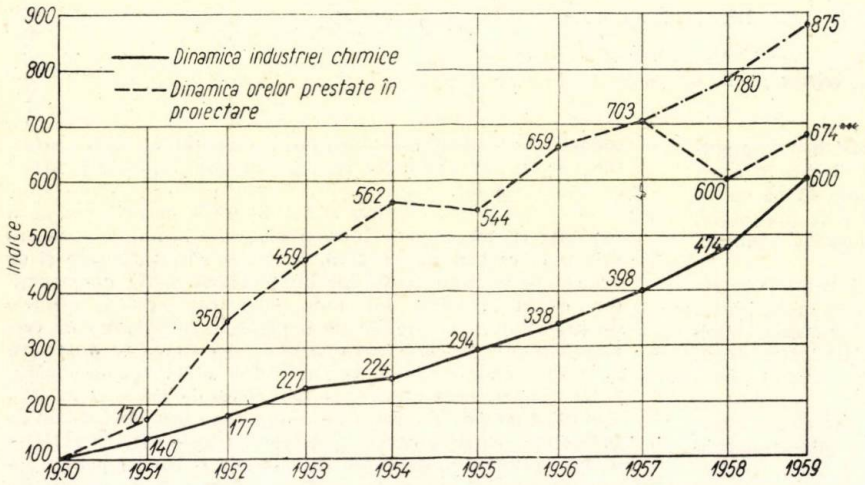


Fig. 1. Dinamica orelor prestate în proiectare în comparaţie cu dinamica producţiei globale chimice.

Observaţie: Dinamica producţiei globale chimice

Anul	1938	1948	1950	1951	1952	1953	1954	1955	1956	1957	1958	1959
Anuarul Statistic R.P.R. 1958 p. 88	100	100	168	235	298	383	411	494	568	670	797*)	1 004**)
Recalculat	—	—	100	140	177	227	244	294	338	398	474	600

*) Reprezintă o creştere de 19% faţă de realizări 1957 (Gh. Gheorghiu-Dej — Expunere făcută la şedinţa plenară a C.C. al P.M.R. din 26—28 noiembrie 1958. Ed. politică pag. 5).
**) Reprezintă o creştere de 26% faţă de realizări probabile 1958 (Idem, pag. 23).
***) Anul 1959 previziuni.

În anii 1958 — 1959 dinamica muncii de proiectare devine paralelă cu dinamica producţiei, fenomen normal indicînd un echilibru între creşterea volumului de producţie şi munca depusă în proiectare.

Ţinînd seama că volumul de investiţii afectat industriei chimice este acoperit în ultima perioadă de proiectele sosite prin colaborare economică, în proporţie de circa 30%, se poate lua în considerare o corectare a curbei orelor prestate. În acest caz se constată că cele două curbe devin paralele din anul 1956, cu tendinţa micşorării diferenţei dintre ele, dinamica producţiei fiind mai rapidă decît dinamica orelor presate.

În baza constatărilor de mai sus se poate afirma că rezultatele muncii depuse în proiectare apar abia după o perioadă de circa 2 ani, adică perioada de realizare a investiţiilor, cu efectul imediat al creşterii de capacitate şi deci de producţie.

În raport cu valorile de investiţie realizate în industria chimică, o oră prestată în proiectare acoperă o valoare din ce în ce mai mare de deviz, această valoare variind de la 180 lei în anul 1950, la 537 lei în anul 1959, înregistrîndu-se o dinamică medie de 298%. Creşterea valorii de deviz raportată la ora prestată în proiectare se datoreşte pe de o parte faptului că fondurile de investiţii au fost mai judicios întrebuinţate pentru unităţi industriale de mare capacitate, iar pe de altă parte faptului că însăşi pregătirea tehnică a cadrelor de proiectanţi a marcat o creştere. Dinamica salariului mediu realizat pe ora prestată în proiectare în perioada 1950—1959 (fig. 2) reflectă tocmai ridicarea nivelului tehnic şi al productivităţii muncii obţinute în institut în această perioadă.

În sfîrşit, maturitatea tehnică a institutului s-a manifestat şi prin eliminarea fazelor intermediare în proiectare şi afectarea muncii pentru cît mai multă documentaţie ce poate trece cît mai repede în execuţie fizică.

O analiză făcută asupra numărului de proiecte executate în diverse faze a dus la rezultatele din fig. 3, din care rezultă că în anul 1952 proiectele elaborate de IPROCHIM se refereau în majoritatea cazurilor la studii şi proiecte preliminare, urmate imediat de proiecte tehnice de la care se trecea la proiecte de execuţie, iar o cotă de 20% din lucrări era afectată lucrărilor de asistenţă tehnică, avizări, ridicări topometrice etc. Pe măsură ce cadrele de proiectanţi au căpătat experienţă, numărul studiilor şi sarcinilor de proiectare scade, iar numărul proiectelor de execuţie creşte.

Maturitatea tehnică a proiectanţilor a permis ca începînd din anul 1955, pentru o serie de obiecte industriale, să se elimine o fază de proiectare, apărînd documentaţia sub formă de proiect tehnic plus execuţie, care se dezvoltă din ce în ce mai mult, variind de la 12—13% în anii 1955—1956, la circa 34% în anul 1958.

Cele cîteva aspecte prezentate mai sus scot în evidenţă că organizarea proiectării pentru industria chimică a necesitat o cantitate de muncă depusă în proiectare din ce în ce mai mare şi proporţională cu dezvoltarea industriei chimice; că munca depusă în proiectare a fost de calitate din ce în ce mai bună, ca efect al formării şi ridicării tehnice a cadrelor de proiectanţi şi că maturitatea tehnică în proiectare a permis să se treacă la cît mai multe documentaţii ce pot fi folosite în execuţie fizică, cu cicluri de proiectare din ce în ce mai mici.

Activitatea pozitivă a institutului a fost recunoscută şi recompensată de organele de partid şi de stat, prin acordarea în două rînduri, respectiv în anii 1957 şi 1958, a Drapelului de institut fruntaş pe ţară, drapel ce se află şi astăzi la institutul nostru.

Activitatea de proiectare a institutului evoluează în decursul celor 10 ani nu numai ca volum, dar şi ca complexitate, şi se caracterizează prin introducerea pe o scară cît mai largă a tehnicii noi.

Proiectele elaborate de IPROCHIM în această perioadă se pot împărţi în două mari categorii, şi anume: proiecte întocmite pe baza proceselor tehnologice elaborate de Institutul de Cercetări Chimice — ICECHIM — în fază de laborator, staţii pilot şi semiindustriale sau pe baza documentaţiei existente în ţară şi proiecte în colaborare cu alte institute de proiectare din străinătate. Din categoria proiectelor ale căror procese tehnologice s-au elaborat în ţară, putem cita: secţia de

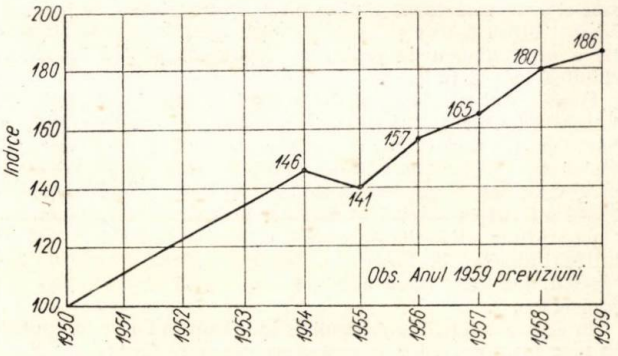


Fig. 2. Dinamica salariului mediu realizat pentru o oră prestată în proiectare.

bicromat de sodiu de la Combinatul chimic „Karl Marx"; secția de rongalit de la Uzinele „Petre Poni"; Fabrica de tananți Argeș; Uzina Carbochim, în colaborare cu IPROMET; reconstruirea secțiilor de acid sulfuric, superfosfat, fosfați, sulfiți etc. de la Uzinele „Petre Poni"; secția de faianță și gresie de la Combinatul chimic „Karl Marx"; purificarea continuă a saramurii la electroliza de la Uzinele Chimice

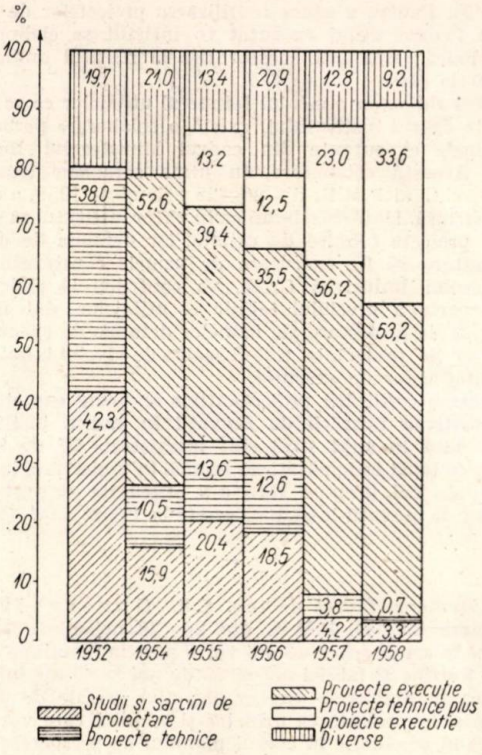


Fig. 3. Structura proiectelor în diverse faze raportată la numărul lor.

Turda; reconstrucția Uzinelor de produse sodice nr. 1, precum și mărirea capacității acestor uzine; secția de betanaftol și naftol AS de la fabrica „Dr. C. Istrati"; secția pentru fabricarea intermediarelor, acid gama, acid J, benzidină, betanaftol, precum și sistematizarea și mărirea capacității la secțiile de bază de la Colorom; reconstrucția cuptoarelor de carbid și dotarea acestora cu electrozi pastă, precum și proiectarea noului cuptor de carbid și feromangan de 10 kVA de la Combinatul chimic „Karl Marx"; proiectele de sistematizare și reconstrucție ale Combinatelor chimice nr. 1, „Karl Marx", „I. V. Stalin", și Uzinei „Petre Poni", Fabricilor de medicamente, lacuri și vopsele; secția de acid sulfuric de la Uzinele „21 Decembrie"; fabrica de acizi grași SIN; secțiile de purificare a saramurii, clorlichid, acid clorhidric, tetraclorură de carbon; proiectul de acetilenă obținută prin cracarea gazului metan în arc electric în curent continuu, alcătuit din instalații de cracare, condiționarea negrului de fum, concentrarea și purificarea acetilenei, proiect întocmit integral de IPROCHIM după un proces tehnologic elaborat de ICECHIM cu utilaje executate în cea mai mare parte în țară; secțiile de acetaldehidă și acid acetic pe bază de acetilenă; fabrica de acid salicilic și aspirină din Coreea, care a intrat în funcțiune la 23 august 1958, proiect întocmit de către IPROCHIM, în cadrul acordului economic dintre R.P.R. și R.P.D.C. etc.

În cadrul relațiilor de colaborare și de ajutorare tovărășească, bazate pe principiul internaționalismului proletar, industria chimică din R.P.R. a primit și primește un sprijin deosebit de puternic din partea U.R.S.S., prin livrări de utilaje, echipamente industriale și lucrări de proiectare.

Proiectele elaborate de IPROCHIM în colaborare cu institutele de proiectare din U.R.S.S., prezintă importanță deosebită, atît ca amploare pentru institut, cît și drept contribuție în ridicarea nivelului tehnic de proiectare al institutului. În această colaborare cu institutele de proiectare din U.R.S.S., în măsura creșterii nivelului tehnic al institutului, volumul de proiectare preluat de partea română a crescut simțitor din an în an.

Dacă la elaborarea primelor proiecte, pe baza acordului din 24 august 1951, IPROCHIM a contribuit numai la lucrările de studii, amplasamente, proiectare de ateliere, de clădiri auxiliare și de utilități, la realizarea proiectelor marilor combinate aflate în curs de realizare astăzi, contribuția Institutului de Proiectări Chimice a devenit substanțială prin întocmirea integrală a proiectelor de construcții și instalații a tuturor obiectivelor industriale și parțial și a proiectelor de montaj.

Această colaborare se poate ilustra după cum urmează: la Fabrica de penicilină, streptomicină, vitamina B_{12} și auroclină, proiectele s-au întocmit în strînsă colaborare cu institutul GHIPROMEDPROM din Moscova, care a elaborat părțile tehnologice și parțial pe cele de construcție, iar IPROCHIM, în afară de adaptarea proiectului, a întocmit partea de utilități și auxiliare. La Uzinele de produse sodice [illegible], proiectele au fost elaborate de institutul GHIPROCHIM-Moscova —, IPROCHIM colaborînd la întocmirea tuturor proiectelor secțiilor auxiliare, alimentării uzinei cu saramură, a carierii de calcar și a tuturor utilităților.

O asemenea colaborare a existat și la proiectarea Fabricii de Acid Sulfuric și Superfosfat, unde IPROCHIM, în afară de adaptarea proiectelor, a luat parte la proiectarea secției de prăjire în pat fluidizat. La întocmirea proiectelor combinatului de îngrășăminte azotoase, colaborarea a devenit mai strînsă cu institutul GHIAP-Moscova, pentru care IPROCHIM a elaborat, în afara părților generale și a atelierelor auxiliare, proiectele de construcție ale tuturor obiectelor uzinei. În cursul acestei colaborări, brigăzile de proiectanți ale IPROCHIM s-au deplasat de mai multe ori la Moscova, unde au lucrat în strînsă colaborare cu proiectanții de la institutul GHIAP. Această colaborare a fost apreciată în mod pozitiv de institutul GHIAP, care a arătat că proiectanții de la IPROCHIM au adus și o contribuție efectivă la soluționarea unor probleme constructive la corpul unificat pentru fabricarea amoniacului.

La elaborarea proiectului pentru Combinatul Chimic Borzești se pot distinge două faze. Astfel, dacă la primele proiecte privind secțiile de electroliză, clor și insecticide, IPROCHIM a colaborat cu institutul GHIPI-3 din Moscova, la adaptări și utilități proiectele secțiilor de acetilenă prin cracare electrică a gazului metan, a clorurii de vinil și a clorurii de polivinil, sînt în curs de elaborare integrală în cadrul IPROCHIM, în faza de execuție.

Elaborarea proiectelor celui mai mare combinat ce se construiește în cadrul industriei chimice în momentul de față, respectiv a Combinatului de Cauciuc Sintetic, se face în colaborare cu institutul GHIPROCAUCIUC din Moscova. Acest institut elaborează părțile tehnologice, iar IPROCHIM, părțile de construcție și utilități ale combinatului.

Este de subliniat că această colaborare în cadrul proiectării cu institutele de specialitate din Uniunea Sovietică a fost și este o școală pentru proiectanții institutului nostru. Prin deplasarea proiectanților noștri în Uniunea Sovietică și a proiectanților sovietici în țara noastră, a avut loc un larg schimb de experiență, care pe lîngă faptul că a constituit o școală practică de ridicare a calificării proiectanților noștri, a contribuit foarte mult la ridicarea nivelului tehnic și a altor proiecte ce se elaborează în cadrul IPROCHIM.

Afară de efectele pozitive arătate mai sus, în urma colaborării strînse cu institutele de proiectare din U.R.S.S., preluarea de către IPROCHIM a unei părți cît mai mari în lucrările de proiectare pentru uzinele noi aflate în curs de construcție a avut ca urmare scurtarea simțitoare a termenelor de predare a proiectelor pe șantiere și, implicit, accelerarea punerii în funcțiune a investițiilor, întrucît proiectele elaborate de IPROCHIM nu au mai trebuit să fie adaptate și traduse în limba română.

Ca o realizare a institutului, se poate cita și întocmirea proiectelor Fabricii de fibre sintetice „Relon", bazată pe utilaje din import, care a intrat în funcțiune la începutul acestui an.

De asemenea, IPROCHIM a contribuit şi la întocmirea proiectelor secţiilor de clorură de polivinil, DDT, hexaclorciclohexan de la Uzinele chimice Turda.

O preocupare permanentă în cadrul institutului, în decursul celor 10 ani, a fost şi introducerea tehnicii noi şi ca urmare a ridicării continue a nivelului tehnic al proiectelor. Pentru atingerea acestui scop, un rol important îl are Serviciul tehnic, prin punerea la dispoziţia proiectanţilor a unei documentări cît mai complete şi variate, precum şi Comisia tehnică internă a institutului.

Dacă fondul de cărţi al Bibliotecii tehnice a institutului a avut în cursul anului 1951 un număr de 1 725 exemplare de cărţi, astăzi el se ridică la 55 000 exemplare de cărţi şi 20 000 exemplare de reviste.

De asemenea, se pun la dispoziţia proiectanţilor, pentru documentare, toate revistele de specialitate ce apar în Uniunea Sovietică şi în ţările de democraţie populară, precum şi cele mai importante reviste de specialitate din alte ţări.

Există o colaborare permanentă cu Centrul de documentare tehnică al Ministerului Industriei Petrolului şi Chimiei, precum şi cu Oficiul de Standarde care pune la dispoziţia institutului, fără întîrziere, toată documentaţia de brevete.

De asemenea, un preţios ajutor îl reprezintă documentaţia tehnică ce se obţine prin Comisia de colaborare tehnico-ştiinţifică, din Uniunea Sovietică şi din celelalte ţări de democraţie populară, precum şi prin vizitele de informare ale proiectanţilor noştri în aceste ţări.

Comisia tehnică internă a institutului, încadrată cu ingineri referenţi de cea mai înaltă calificare şi de diferite specialităţi, se preocupă permanent de ridicarea calităţii proiectelor, examinînd toate proiectele institutului şi dînd o contribuţie efectivă la introducerea tehnicii noi şi economicităţii investiţiilor. Pentru ca această comisie să poată cuprinde toate proiectele elaborate de institut, ea este ajutată, pentru avizarea proiectelor parţiale sau de mai mică importanţă, de Subcomisii tehnice interne de specialitate, la şedinţele cărora participă întotdeauna referenţii ei.

Activităţii Comisiei tehnice interne a institutului i s-a dat o importanţă deosebită în urma sarcinilor ce revin Institutului de Proiectări Chimice din Plenara C.C. al P.M.R. de la 26—28 noiembrie 1958 şi anume că proiectele noilor investiţii trebuie să fie bine documentate din punct de vedere al eficacităţii lor, al nivelului tehnic şi al costurilor.

În vederea reducerii costurilor de proiectare, a fost şi este o preocupare permanentă a institutului refolosirea de proiecte, folosirea proiectelor tip, elaborarea de norme interne, propuneri de standarde, normative interne, fişe tehnice şi altele, menite să accelereze ritmul de proiectare şi să reducă preţul de cost al proiectelor.

Astfel, în cadrul planului de proiecte tip s-au elaborat sarcini de proiectare pentru diferite depozite de acizi şi lichide inflamabile, sarcini de proiectare şi proiecte de execuţie pentru staţii de pompare a apei şi o serie de studii privind tipizarea halelor specifice industriei chimice. De asemenea, în anii 1957—1958 s-au elaborat proiecte tip pentru depozite de sodă caustică solidă, detalii tip la instalaţiile de ventilaţie, secţiuni tip de hală pentru industria chimică, proiecte tip pentru instalaţiile de canalizare, normative pentru proiectarea instalaţiilor de încălzire şi ventilaţie la fabricile de amoniac, acid azotic, acid sulfuric, sodă caustică, sodă calcinată, precum şi o serie de propuneri de standarde privind diferite dispozitive.

Sectorul de utilaje al institutului elaborează proiectele tehnice şi proiectele de execuţie ale utilajelor ce se execută în R.P.R. Pentru a uşura reutilizarea proiectelor de utilaje, pentru fiecare utilaj executat în institut se elaborează o fişă tehnică; numărul acestor fişe la sfîrşitul anului 1958 a ajuns la 600.

Pentru ridicarea nivelului tehnic al utilajelor ce se proiectează în cadrul institutului, există o colaborare permanentă cu uzinele executante din cadrul Ministerului Industriei Grele. Această colaborare, în urma sarcinilor trasate de Plenara C.C. al P.M.R. din 26—28 noiembrie 1958, a devenit şi mai strînsă. Hotărîrea luată ca în viitor institutul să execute numai proiecte tehnice de utilaje, iar detaliile de execuţie ale acestora să fie executate de uzinele constructoare ale Ministerului Industriei Grele, va contribui la ridicarea şi mai departe a nivelului tehnic al utilajelor, dat fiind că la secţiile de proiectare ale uzinelor detaliile de execuţie vor putea să fie proiectate ţinînd seama de nivelul tehnic şi de posibilităţile lor de execuţie.

Ridicarea calificării proiectanţilor se poate caracteriza şi prin creşterea mişcării de inovaţii în cadrul institutului. Astfel, dacă în anul 1953 sînt înregistrate 37 de inovaţii care au ca temă îmbunătăţirea muncii în proiectare, instalaţii sau utilaje noi propuse spre a fi executate ca prototipuri, numărul de inovaţii introduse creşte la 114 în anul 1958.

*

În expunerea făcută de tov. Gh. Gheorghiu-Dej la Plenara C.C. al P.M.R. din 26—28 noiembrie 1958, se arată că în următorii 2—3 ani vor fi puse în funcţiune aproximativ 8 uzine şi fabrici noi şi 28 de noi secţii ale industriei chimice. În realizarea acestor obiective trasate de plenară, precum şi în proiectarea uzinelor şi secţiilor care vor trebui să intre în producţie în cursul planului de perspectivă, pînă în 1965, IPROCHIM are sarcini de onoare şi de foarte mare răspundere.

Pentru realizarea cu cinste a acestor sarcini, o problemă de mare importanţă este ridicarea mai departe a nivelului tehnic şi a economicităţii proiectelor institutului. Pentru aceasta, în primul rînd este necesară întărirea mai departe a simţului de răspundere profesională a proiectanţilor şi o preocupare a acestora, în afara găsirii unor soluţii tehnice optime, de partea economică a soluţiilor preconizate, pentru obţinerea unor indici tehnico-economici înaintaţi.

Bazaţi pe experienţa celor 10 ani de proiectare a institutului şi pe înalta calificare a cadrelor sale, dobîndită în acest interval, IPROCHIM va contribui cu hotărîre la realizarea sarcinilor trasate de partid şi guvern industriei chimice.

BREVET

Procedeu de preparare de pirazolidindione. *Brevet R.P.R. nr. 40860/1747. Data înregistrării: 10.V.1956. Data publicării: 29.IX.1958.*

Titular: *Ministerul Industriei Petrolului şi Chimiei.*

Autori: Dr. I. Selmiciu şi dr. E. R. Lupu.

Potrivit invenţiei, procedeul de condensare a esterului malonic cu hidrazina respectivă poate decurge în diverse medii de reacţie, ca: alcooli, hidrocarburi etc., care sînt inerte faţă de substanţele în reacţie şi au un punct de fierbere convenabil, de preferinţă de la circa 145°C pînă la circa 130°C; reacţia are loc în timpul distilării solventului fără a se mai supune refluxării. Substanţa obţinută prin condensare se extrage cu tetraclorură de carbon sau cloroform, se separă de acest solvent şi se purifică prin fierbere cu bisulfit de sodiu.

Prin îndepărtarea refluxării, randamentul condensării creşte la circa 70%. De asemenea, purificarea cu bisulfit de sodiu dă uşor o substanţă albă şi o creştere cu circa 7% a randamentului global faţă de procedeele curente.

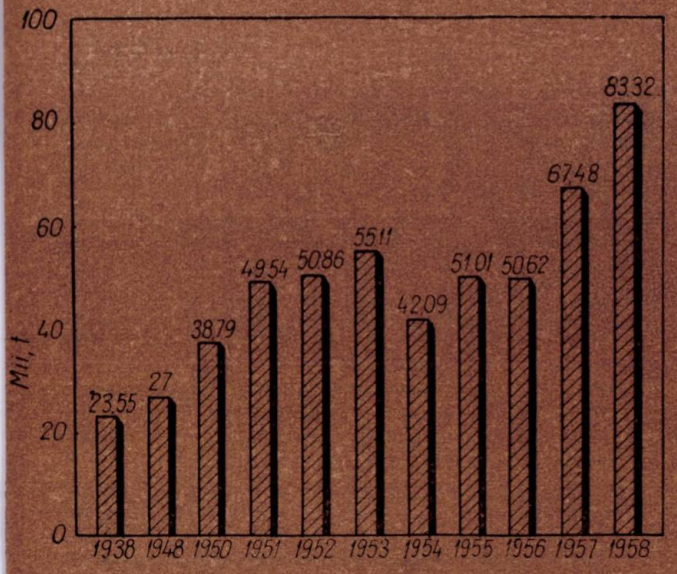


Fig. 1. Dinamica producției de carbonat de sodiu în perioada 1938 — 1958.

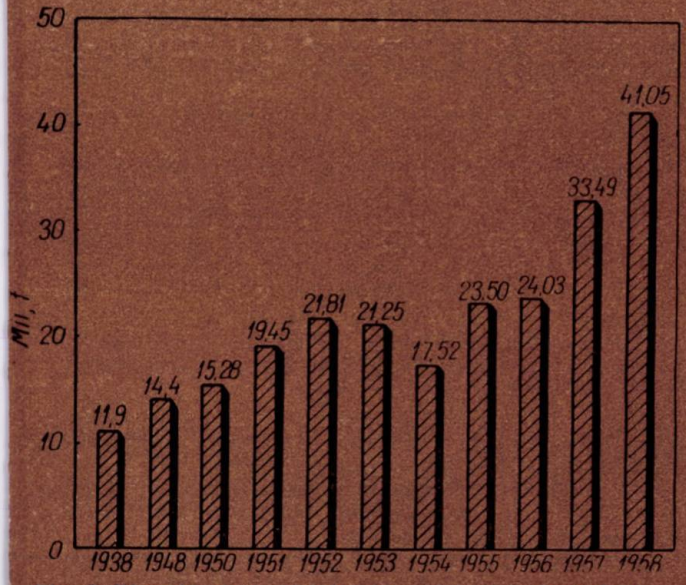


Fig. 2. Dinamica producției de hidroxid de sodiu în perioada 1938 — 1958.

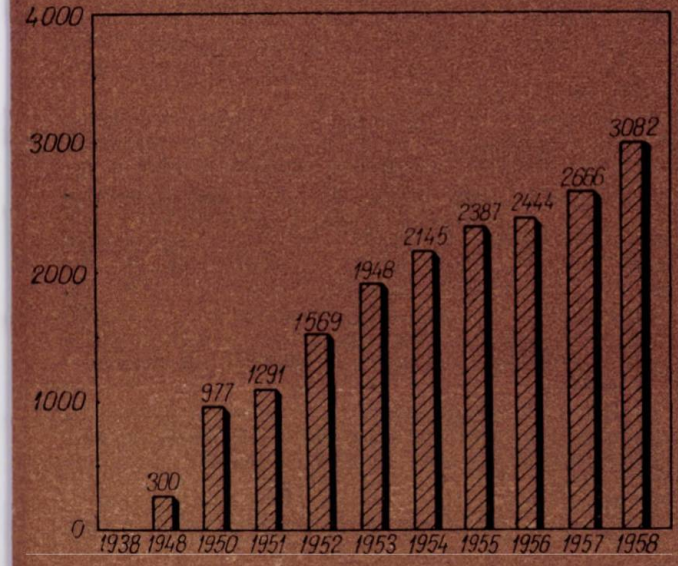


Fig. 3. Dinamica producției de coloranți organici de sinteză în perioada 1938 — 1958.

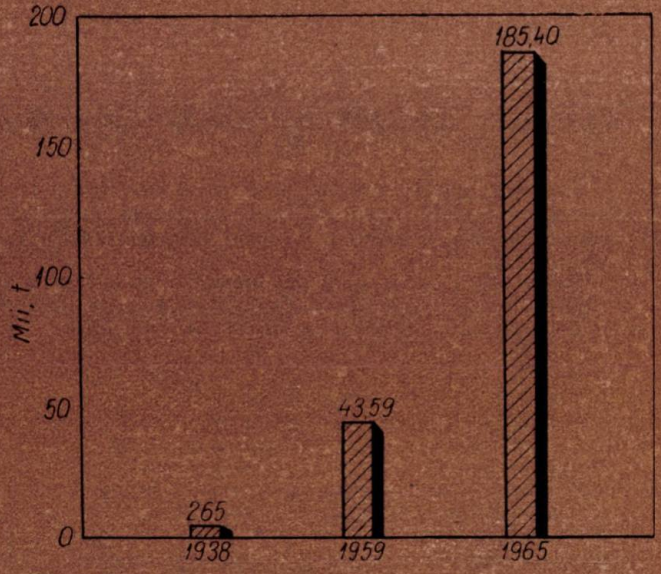


Fig. 4. Dinamica capacității de producție a îngrășămintelor fosfatice, exprimată în t P_2O_5.

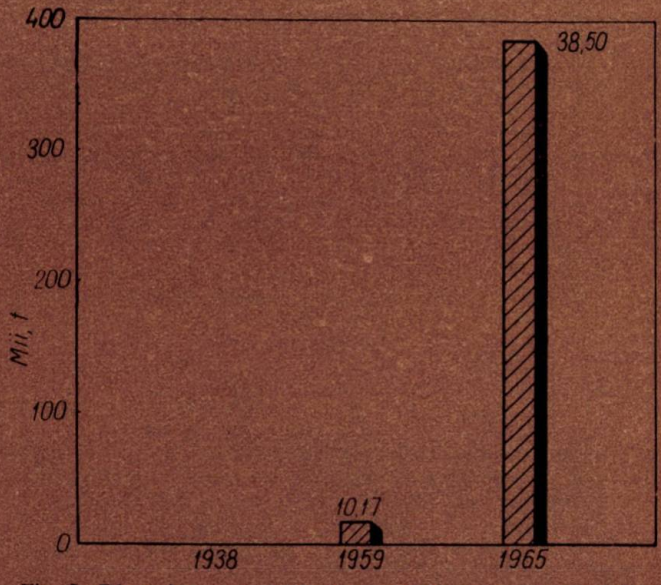


Fig. 5. Dinamica capacității de producție a îngrășămintelor azotoase exprimată în t N.

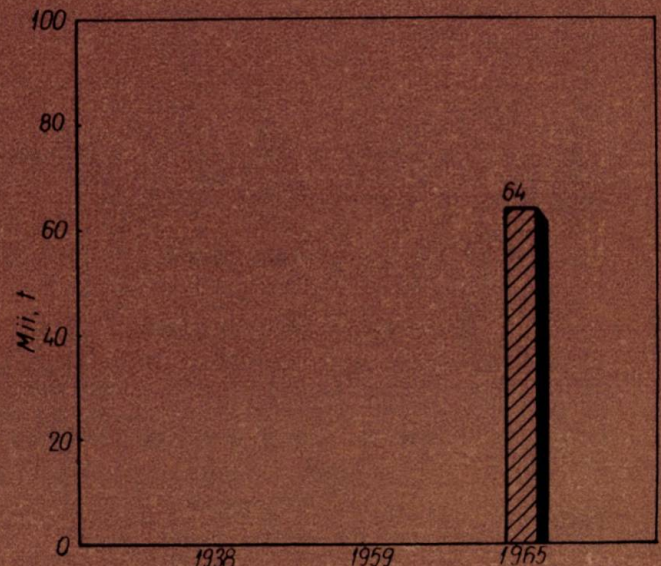


Fig. 6. Dinamica capacității de producție a îngrășămintelor potasice, exprimată în t K_2O.

ÎNSEMNATE REALIZĂRI ÎN SECTORUL INDUSTRIEI CHIMICE

Plenara C.C. al P.M.R. din 26—28 noiembrie 1958 a trasat importante sarcini pentru dezvoltarea continuă a industriei noastre chimice, printre care și construirea unor mari unități petrochimice.

Veștile sosite de pe șantierele industriei noastre chimice arată că mersul lucrărilor de construcții, montaje și instalații s-au intensificat, obținîndu-se însemnate realizări.

Pe marele șantier al Combinatului de Cauciuc sintetic de la Borzești sînt atacate din plin majoritatea obiectivelor: hala de separare a fracțiilor, deshidratarea butilenei, polimerizarea, depozitul de cauciuc, epurarea apelor reziduale, laboratorul central, atelierul mecanic și altele. Cele șase turnuri de răcire, la a căror construcție se întrebuințează peste 3 000 m³ de materiale de calitate, se înalță pe verticală în toată amploarea lor. Pe șantier, în anumite puncte, se lucrează pe loc prefabricate grele de mare tonaj, iar stîlpii de 17 m lungime se ridică pe verticală și se plantează în paharele de beton.

Pe șantierul vecin, la Combinatul Chimic de la Borzești, se lucrează intens la montarea formelor, betoanelor armate și schelelor de la secția electroliză, ca și în majoritatea principalelor sectoare. Și aici prefabricatele grele se execută pe șantier.

La Săvinești, după ce a intrat în producție linia de polimerizare, filare și fabricare a fibrelor sintetice, montorii și instalatorii de pe șantierul uzinei de fire și fibre sintetice, continuă lucrările cu și mai mare intensitate. Lucrînd în două schimburi, ei au început recent montajul la corpul polimer și lucrează într-un ritm rapid la stația de rolan.

Aproape de Săvinești, se profilează marile clădiri ale Combinatului de chimizare a gazului metan. Aici se execută în momentul de față lucrări la hala principală a cărei acoperire a fost terminată și se montează formele metalice. În curînd va începe și montajul utilajelor. În cadrul combinatului, care va produce îngrășăminte cu azot, se execută de asemenea lucrări la turnurile de granulare și răcire, de 64 m, cele mai înalte din țară în acest domeniu, construite prin metoda economică a cofrajelor glisante.

Bătălia construcțiilor se desfășoară intens și pe șantierul de la Chiscani, unde se execută lucrări de finisaje la fabrica de cartoane duplex-triplex, pentru ca în trim. III să producă 1 000 t, capacitate ce va crește la 8 000 t, pînă la sfîrșitul anului. Se efectuează lucrări la fabrica de celuloză, la casa cazanelor, la sala turbinelor și la secția de evaporare.

Constructorii, montorii și instalatorii lucrează intens și pe alte șantiere ale industriei chimice. Astfel, la Combinatul Chimic nr. 1, după intrarea în funcțiune a fabricii de fenol, se execută lucrări pentru a se pune în producție noua instalație anexă de fabricare a amoniacului. Au început să se contureze construcțiile viitoarei fabrici de azotat de amoniu.

Noi instalații de anilină și acid naftenic vor intra în funcțiune în curînd la fabrica „Colorom" iar la Stația Experimentală nr. 1 lucrările de construcții sînt avansate la secțiile de fabricare a monomerilor și polimerilor — materii prime pentru producerea maselor plastice. Două noi secții vor fi puse în funcțiune și la uzinele „21 Decembrie", o hală mare de granulare, calcinare și topire la uzinele „Carbochim" și două noi secții de fabricare a rășinilor sintetice la fabricile „13 Septembrie" și „Dr. C. Istrate".

CONFERINȚA PE ȚARĂ A CERCURILOR ȘTIINȚIFICE STUDENȚEȘTI—SECȚIA CHIMIE

București, 25—26 aprilie 1959

În zilele de 25—26 aprilie 1959 a avut loc, în București, cea de-a IV-a Conferință anuală pe țară a Cercurilor Științifice Studențești de Chimie, organizată de Ministerul Învățămîntului și Culturii și Uniunea Asociațiilor Studențești din R.P.R.

Au fost prezentate următoarele comunicări științifice:

1. *Contribuții la sinteza citrazinamidei din acid citric* (stud. Radu Bacaloglu — Institutul Politehnic Timișoara); conducător științific prof. G. Ostrogovici.

2. *Încercări de fracționare a unei ceri de conductă din șantierul Pitești-Leordeni* (Livia Moarcăș — Institutul Petrol-Gaze și Geologie); conducător științific prof. C. Creangă și ing. P. Neacșu.

3. *Contribuții la studiul unor oxi-acizi alifatici* (Ioan Silberg, Universitatea „V. Babeș" Cluj); conducător științific lector I. Ganea.

4. *Influența sulfaților și azotaților alcalini asupra sistemului fenol-apă* (D. Leonte, C. Grinberg, Olga Pădure, R. Sonnenschein, Universitatea „A. C. Cuza" Iași), conducător științific conf. M. Papafil.

5. *Contribuții la sinteza derivaților unor N-ftaloil-dipeptide* (L. Csomontany, L. Dosa, L. Makai, Universitatea Bolyai Cluj); conducător științific J. Varga.

6. *Cercetări asupra condensării aldehidelor aromatice cu ciclohexanona* (Gh. Bădiță, Universitatea Parhon București); conducător științific asistent N. Bărbulescu.

7. *Noi coloranți azopirazolonici* (M. Sofian, C. Nosenco, M. Agapie, G. Epure, Z. Nicolaescu, A. Popescu, A. Repede, G. Slivneanu, A. Vreme); conducător științific prof. I. Zugrăvescu).

8. *Sinteză de vopsele luminiscente* (A. Deneș, F. Achim); conducător științific ing. I. Ganea.

9. *O metodă rapidă de trasare a curbelor de echilibru lichid-vapori* (A. Ștefan, V. Ștefulescu); conducător științific prof. I. V. Robu; asistent C. Taran.

10. *Prepararea unor componente diazotabile prin reducerea compușilor azoici* (L. Grossu, V. Mănescu, A. Dinu, Kim-Mun-Hi), Institutul Politehnic Iași.

11. *Analiza termică diferențială și termogravimetrică a compușilor formați la întărirea cimentului* (N. Tănase, Institutul Politehnic București); conducător științific prof. S. Solacolu.

12. *Integrator hidraulic aplicat la procesele de difuziune* (D. Cojereanu, Institutul Politehnic Timișoara); conducător științific asistent Gr. Pop.

13. *Studiul obținerii brînzeturilor uscate* (I. Bădiță, D. Gherculescu, Institutul Politehnic Galați); conducător științific G. Costin.

14. *Caracteristicile tinctoriale ale unor coloranți direcți fabricați în R.P.R.* (I. Roșca, I. Musulim, A. Nedelcu, M. Sandu, Institutul Politehnic Iași).

15. *Valorificarea integrală a semințelor de pătlăgele roșii* (S. Fleancu, Institutul Politehnic Galați); conducător științific asistent Brad Segal.

16. *Influența radiațiilor gama asupra sistemelor lichide de dozimetrie chimică* (P. Georgescu); conducător științific ing. I. Ganea.

17. *Utilizarea electrozilor de bismut la titrări potențiometrice* (G. Vesmas, C. Baciu, O. Fritz, Institutul Politehnic Timișoara); conducător științific R. Minges.

18. *Aplicarea izotopilor radioactivi la studiul heteropoliacizilor.* Nota II. *Cercetarea schimbului izotopic între cobaltowolframați și ionul* Co^{2+} *marcat cu cobalt radioactiv.* Reacții de interconversiune (I. Haiduc, Universitatea „V. Babeș" Cluj); conducător științific lector Gh. Marcu.

19. *Studiul critic al unei metode de determinare a conductibilității electroliților în apă grea* (M. Romanescu, Universitatea Parhon București); conducător științific lector V. Vasu.

20. *Prepararea radicalilor liberi, inițiatori de lanțuri de polimerizare* (S. Roșca, Institutul Politehnic București); conducător științific prof. Gh. Costeanu.

21. *Studiul reacțiilor de culoare ale* Os (III). (C. Lazăr Universitatea Parhon București); conducător științific asistent Gh. Baiulescu.

22. *Studiul sensibilității reacției ionului de calciu cu murexid* (L. Ștefănuț, Universitatea „V. Babeș" Cluj conducător științific prof. dr. C. Liteanu.

23. *Titrarea coulometrică* a Cr (III) (A. Csáthy, S. Richter, Universitatea Bolyai Cluj), conducător științific asistent Ioan Mathé.

Comunicările științifice prezentate au fost la un înalt nivel științific, multe dintre ele aducînd contribuții serioase la rezolvarea unor probleme teoretice și practice. Cele mai bune lucrări au fost premiate.

★

UNIVERSITATEA „BOLYAI-BABEȘ"
FACULTATEA DE CHIMIE
TEME DE CERCETARE

Catedra de chimie anorganică și analitică

1. Analiza apelor minerale din Regiunea Cluj
2. Întrebuințarea acidului periodic în analiza chimică
3. Studiul metodelor analitice în reacțiile de hidroformilare și carbonilare
4. Stabilirea unei metode de determinare cantitativă a impurităților din mercur
5. Studiul descompunerii termice a combinațiilor complexe

Catedra de chimie organică

1. Sinteze în chimia penicilinelor
2. Sinteze în chimia cloromicetinei (teză de disertație)
3. Sinteza derivaților nitrilici și iminoesteri unor peptide cu greutate moleculară inferioară
4. Obținerea alcoolului superior din benzina de cracare
5. Sinteza esterilor acrilici
6. Studiul sintezei oxo în faza continuă aplicată la produse petroliere indigene
7. Reacția eterilor halogeno-metilici cu acetilena și cu nuclee aromatice (teză de disertație)
8. Sinteza alfa-bromcetonelor optic active și reacția lor cu metilat de sodiu. Sinteza epoxieterilor substituiți în nucleu (teză de disertație)
9. Oxidarea metanului cu aer și oxigen ozonizat, în prezența catalizatorilor de 15 % BaO_2 și 0,5 % Ag_2O
10. Studiul oxidării parțiale a metanului sub presiuni mari și mijlocii
11. Studiul sistemelor enzimatice participante în oxidarea biologică a acizilor grași
12. Studiul scindării carotinoidelor in vivo și vitro

Catedra de chimie generală și fizică

1. Continuarea cercetării radioactivității apelor minerale și depozitelor lor din regiunea Cluj
2. Continuarea cercetării compoziției în elemente radioactive a apei și a sedimentelor din Marea Neagră
3. Cercetarea radioactivității apelor minerale din Valea Oltului (regiunea Pitești), Căciulata, Călimănești, Govora, Olănești
4. În legătură cu „Cercetări în domeniul chimiei CO și al hidrocarburilor nesaturate":
   1. Stabilitatea organo-solurilor
   2. Stabilitatea latexelor de metil-acrilați
5. Stabilitatea molibdato-fosfaților în funcție de condiții
6. Supratensiunea hidrogenului pe catozi de amalgam
7. Verificarea metodelor cunoscute și elaborarea de noi metode de analize fizico-chimice (teză de disertație)

★

INSTITUTUL POLITEHNIC BUCUREȘTI
FACULTATEA DE CHIMIE INDUSTRIALĂ
TEME DE CERCETARE

Catedra de chimie anorganică și analitică

1. Prelucrarea caolinelor indigene, în vederea obținerii de caoline de calitate superioară
2. Elaborarea unei metode practice de producție a cloritului de sodiu
3. Metode analitice rapide de dozare a zincului în prezența CO_3

Catedra de chimie organică

4. Obținerea hexaclorciclopentadienei
5. Obținerea biciclohepta dienei
6. Sinteza aldrinei
7. Sinteza dieldrinei

Catedra de electrochimie și chimie fizică

8. Studiul mecanismului de reducere cu catod rotativ
9. Obținerea electrolitică a fluorului și a unor compuși ai săi
10. Potențiale de descărcare ale unor elemente radioactive (toriu și uraniu) în medii neapoase
11. Analiza unor minereuri radioactive prin auto-radiografie cu ajutorul plăcilor nucleare
12. Procesul de oxidare al SO_2 în soluții apoase
13. Cinetica fenomenului de oxidare a acetaldehidei în soluții
14. Efecte saline în solvenți micști
15. Echilibrul chimic în prezența schimbătorilor de ioni
16. Studiul comparativ al remisiei sau absorbției spectrale a combinațiilor complexe cu unele mono- sau diamine alifatice și aromatice
17. Sinteza în serie a benzoinelor substituite

Catedra de tehnologia substanțelor anorganice și materiale de construcții

18. Separarea metalelor din soluții de la decuprarea cenușilor de pirită, cu schimbători de ioni
19. Demineralizarea leșiilor glicerinoase pentru obținerea glicerinei pure
20. Adsorbția oxizilor de azot reziduali de la fabricarea acidului azotic concentrat și diluat
21. Studii de structură a cimentului întărit
22. Cinetica reacțiilor cu silicați
23. Calculul și construcția unui cuptor rotativ pentru fabricarea cimentului
24. Sinteze hidrotermale de silicați (silicați de aluminiu hidratați)

Catedra de tehnologie chimică organică

25. Copolimerizarea acrilonitrilului cu acetat de vinil și stiren
26. Polimeri izotactici pe bază de vinil-carbazol
27. Metodă nouă pentru obținerea crizidinei
28. Studiul produselor care rezultă prin oxidarea heptadecanului marcat în poziție 1, cu carbon radioactiv
29. Nitrarea metanului
30. Cercetări asupra posibilităților de valorificare a mixtelor de cărbuni din Valea Jiului

Catedra de procedee și aparate

31. Studiul amestecării prin barbotare
32. Transmiterea de căldură în cazul fierberii
33. Corelarea căldurilor specifice și căldurilor de vaporizare
34. Aparat cu funcționare semicontinuă pentru polimerizări, conduse pe baza diagramei de fierbere (temperatură, concentrație)
35. Studiul etanșării instalațiilor industriale care lucrează cu vapori de amestec difenil-difenil-oxid, ca agent de încălzire
36. Arderea clincherului în strat fluidizat
37. Regulator automat de temperatură pentru cuptoarele de fluidizare.

★

Muncitorii, tehnicienii și inginerii din sectorul industriei chimice traduc în viață sarcinile trasate de partid și guvern, punînd în funcțiune noi instalații și noi secții. Iată cîteva dintre cele mai recente realizări în acest domeniu.

La Uzinele Chimice din Turda au intrat în funcțiune instalațiile H.C.H. (hexaclorciclohexan) și tetraclorură de carbon. Instalația H.C.H. va produce 700 t/an de insecticide destinate agriculturii. Procesul tehnologic de fabricare al instalației de tetraclorură de carbon a fost stabilit de către un colectiv de cercetători de la ICECHIM. Printre produșii secundari ce se obțin la această instalație, se numără cloroformul, percloretilena și hexacloretanul. Aceste două secții constituie un model de tehnicitate modernă.

La fabrica „Solventul" a intrat în funcțiune secția de anhidridă ftalică — materie primă necesară producerii de rășini sintetice, de plastifianți și prelucrării maselor plastice. Prin intrarea în funcțiune a acestei secții, producția de anhidridă ftalică a crescut cu 50 %. Secția este construită și utilată pe baza proiectelor realizate de colectivul fabricii.

Oamenii muncii din industria chimică, angrenați în întrecerea socialistă în cinstea celei de-a 15-a aniversări a eliberării patriei noastre, vor realiza noi și noi succese pentru continua înflorire a patriei noastre.

*

Cu un deosebit avînt se desfășoară, în unitățile industriei noastre chimice, întrecerea socialistă și lupta pentru realizarea unor economii cît mai valoroase. Să luăm de exemplu unul din sectoarele fruntașe: industria de hîrtie și celuloză.

În primele 20 de zile ale lunii mai, colectivul fabricii de hîrtie „1 Septembrie" a realizat planul la producția de hîrtie, în proporție de 102,5% și a obținut economii la prețul de cost de peste 40 000 lei.

În sprijinul dezvoltării industriei de mase plastice, cercetătorii laboratorului central de lacuri și cerneluri au pus la punct un nou procedeu de imprimare a peliculelor din mase plastice. Se vor produce astfel noi obiecte de mase plastice imprimate, ca: fețe de masă, perdele, jucării, șorțuri etc. Tot în cadrul laboratorului s-au stabilit procesele tehnologice ale unor noi tipuri de cerneluri speciale pentru diferite categorii de mase plastice.

Noi sortimente au fost realizate și la fabrica „Dr. C. Istrate" din Capitală. Printre ele se numără: acidul cloranil-bisulfonic, intermediar pentru colorantul brun direct rezistent, acidul aminofenolsulfuric, intermediar pentru anumiți coloranți de crom, azonaftolul AN și azonaftolul OT — noi coloranți.

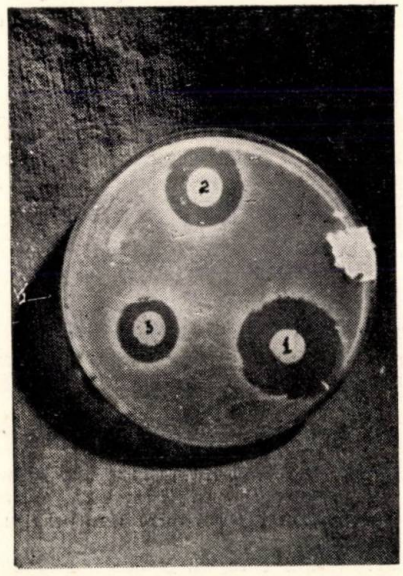
DIMETILOLUREEA

POLICONDENSAT CU PROPRIETĂȚI BACTERIOSTATICE CU SPECTRU LARG DE ACȚIUNE

În urma cercetărilor făcute de către dr. ing. A. Ionescu de la Institutul de Cercetări Pielărie și dr. I. Solomon, dr. T. Grigoriu și dr. E. Bădulescu de la Sanepidul Central al Capitalei, asupra proprietății unor branțuri pentru încălțăminte rezistente la transpirație, s-a constatat

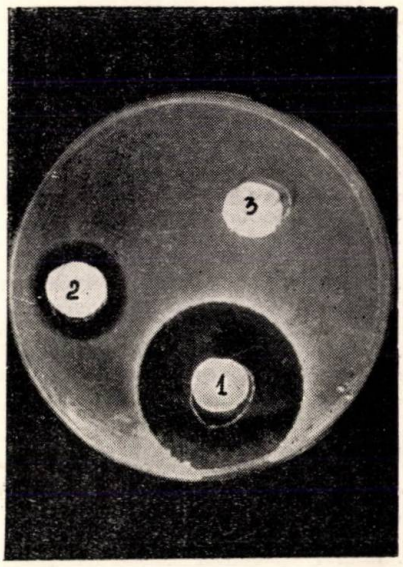
Se arată pentru prima oară experimental, că dimetilolureea are acțiuni inhibitoare asupra următoarelor bacterii: *stafilococ, streptococ, bacil tific, bacil coli, bacil proteus, bacil dezinteric.* Pentru aceasta s-a folosit:

a) metoda introducerii în tuburi cu bulion nutritiv a sub-



← Fig. 1. Antibiogramă. *Stafilococ*: zone de inhibiție:
1 — sulfat bazic de aluminiu al dimetilolureei; *2* — sulfat bazic de crom al d.m.u.; *3* — sulfat bazic de cupru al d.m.u.

Fig. 2. Antibiogramă. *Bacil Coli*: → zone de inhibiție:
1 — dimetiloluree (rezol); *2* — dimetiloluree (rezol) diluat 1/15; *3* — streptomicină (rezistent).



că branțurile impregnate cu dimetiloluree sînt mult mai rezistente la transpirație decît branțurile tăbăcite în mod obișnuit și neimpregnate.

Aceasta se datorează faptului că dimetilolureea are o acțiune bacteriostatică.

Noua proprietate a dimetilolureei a fost dovedită experimental:

1) Prin probe de purtare făcute timp de șase luni cu încălțăminte în care branțurile impregnate cu dimetiloluree au fost mai rezistente la acțiunea florei comune decît a acelora ce nu sînt impregnate cu această substanță. Și anume, brantul nu era înnegrit, culoarea rămînînd aproape neschimbată (maro închis), marginile erau intacte și la o îndoire sub un unghi de 180°, pielea nu a crăpat, păstrîndu-și flexibilitatea inițială.

Mai multe persoane care au purtat acești pantofi au declarat că la piciorul drept (cu brant impregnat) transpirația nu le-a mai provocat răni, nu le-a mai murdărit ciorapul, iar pantoful nu mai exala mirosul obișnuit produs de transpirația intrată în descompunere, astfel cum s-a întîmplat concomitent la piciorul stîng, unde pantoful era confecționat cu brant neimpregnat.

2) Prin determinările bacteriologice făcute de către laboratorul de bacteriologie al Sanepidului Central al Capitalei.

stanțelor de cercetat și însămînțat cu culturi de 18 ore în bulion de *stafilococ aureus Oxford* și *bacili coli Bruxelles*;

b) metoda plăcilor cu agar prin analogie cu aceea utilizată în testarea antibioticelor.

Din cercetările experimentale făcute, rezultă că dimetilolureea, sărurile metalice ale dimetilolureei (aluminiu, crom, cupru etc.), combinațiile benzenului și ale derivaților halogenați cu dimetilolureea, combinațiile diferitelor nuclee aromatice cu dimetilolureea, precum și combinațiile dintre dimetiloluree și diferite nuclee aromatice condensate și parțial solubilizate prin sulfonare, dau substanțe cu acțiune bacteriostatică cu spectru larg de acțiune.

Rezultatele obținute ne îndreptățesc de a completa caracteristicile dimetilolureei și a compușilor aromatici ai dimetilolureei cu următoarele proprietăți:

1) dimetilolureea și compușii săi sînt substanțe cu proprietăți bacteriostatice avînd un spectru larg de acțiune;

2) dimetilolureea nu are acțiune toxică;

3) aplicarea pe piele (cobai depilat) nu a prezentat nici un semn vizibil de iritație.

Prezentăm două antibiograme rezultate prin acțiunea dimetilolureei.

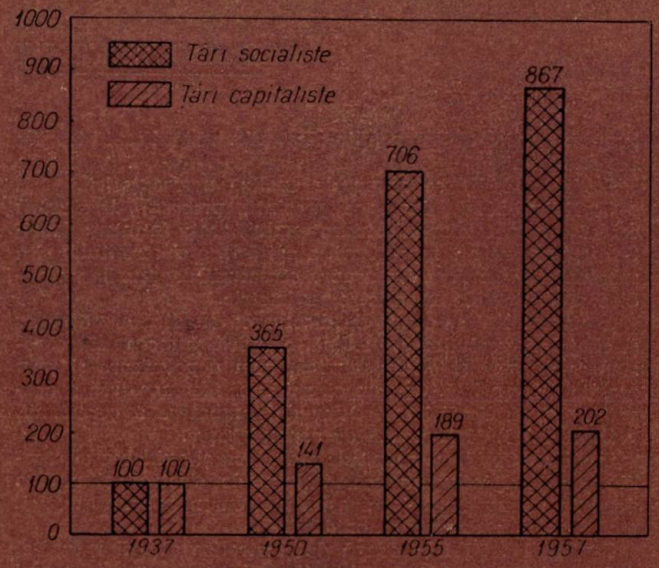


Fig. 1. Creșterea producției industriale în țările socialiste și în țările capitaliste, în perioada 1937 — 1957.

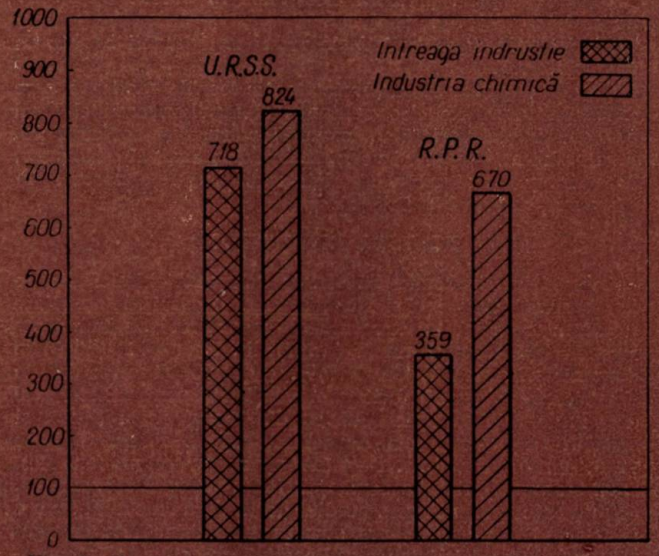


Fig. 2. Creșterea producției industriale în U.R.S.S. (1957/1937) și în R.P.R. (1957/1938).

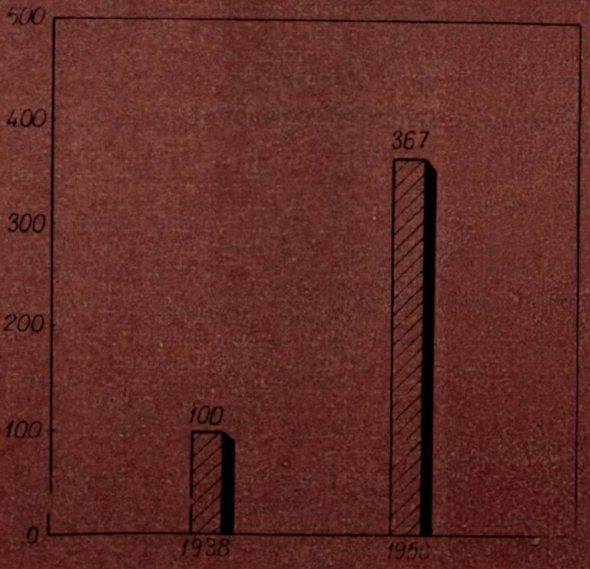


Fig. 3. Creșterea producției de acid sulfuric în R.P.R., în perioada 1938 — 1950.

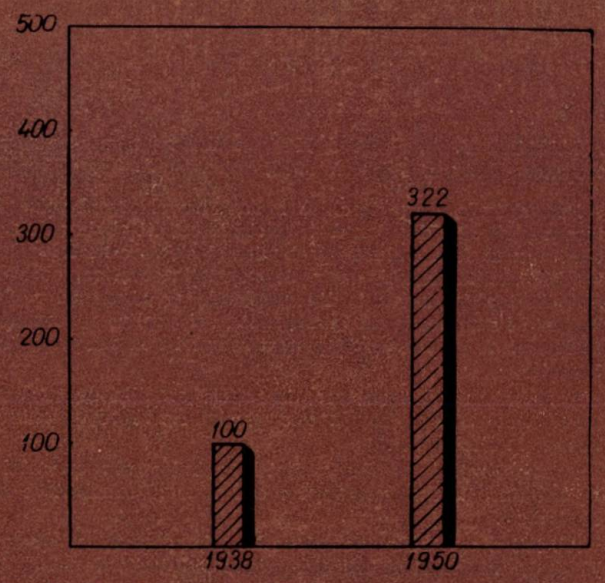


Fig. 4. Creșterea producției de sodă calcinată în R.P.R., în perioada 1938 — 1950.

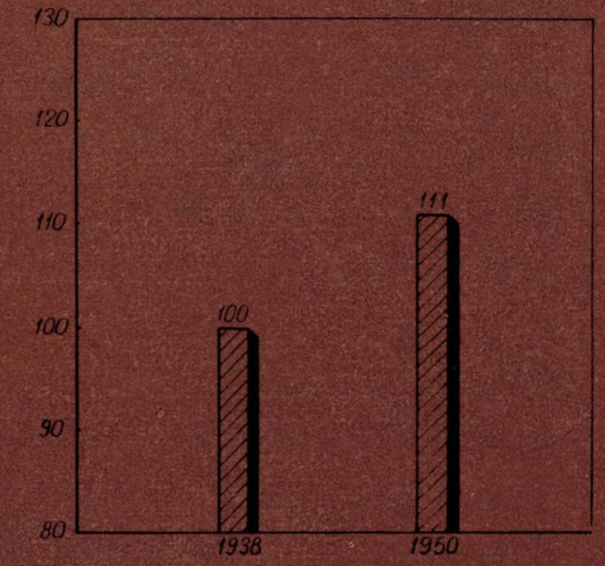


Fig. 5. Creșterea producției de sodă caustică în R.P.R., în perioada 1938 — 1950.

REALIZĂRI SOCIAL-CULTURALE PENTRU LUCRĂTORII SECTORULUI PETROL CHIMIE DE LA 23 AUGUST 1944 PÎNĂ LA 1 MAI 1959

Apartamente 6 327 cu o suprafață locuibilă de 305 071 m².

Locuri în cămine și dormitoare comune: 33 297 cu o suprafață de 171 316 m².

Spitale, policlinici, dispensare, puncte sanitare și sanatorii de noapte: 167 cu 1700 paturi.

Cantine: 165.

Creșe și grădinițe de copii: 45.

ATANASIU I. A. şi FACSKO G.: **Electrochimie-principii teoretice**. Editura Tehnică 1958, 531 pagini.

Perspectivele larg deschise aplicaţiilor electrochimice în ţara noastră atît de planul de electrificare, cît şi de sarcinile care stau în faţa industriei chimice şi chimico-metalurgice, fac binevenită această carte de principii teoretice, care dă posibilitatea inginerului din producţie şi studenţilor din institutele superioare de învăţămînt să-şi explice fenomenele în lumina ultimelor teorii pentru completarea pregătirii lor teoretice.

O scurtă introducere trece în revistă stadiile de evoluţie ale electrochimiei şi reaminteşte principalele unităţi electrice, folosite în electrochimie.

Primul capitol prezintă efectele chimice ale curentului electric, insistînd asupra legilor calitative şi cantitative ale electrolizei.

Al doilea capitol se ocupă pe larg de disociaţia electrolitică, dipolmoment şi hidratarea ionilor. O serie de tabele cu variaţia disocierii cu concentraţia, energiile de disociere şi de reţea ale clorurilor alcaline, disociaţia aparentă, dipolmomentele principalelor substanţe, razele aparente şi căldurile de hidratare a cîtorva ioni, fac mai uşor accesibil acest capitol.

Capitolul III se ocupă cu echilibrele ionice, legea diluţiei, dă o serie de constante de disociere a unor acizi polibazici (tabela 9) şi explică exponentul de hidrogen *p*H şi constanta de echilibru.

Capitolul IV prezintă termodinamica soluţiilor de electroliţi, după ce pune la punct relaţiile dintre fracţia moleculară, molalitate şi molaritate şi noţiunea de potenţial chimic şi coeficient de activitate. Discută teoria atracţiilor interionice în soluţii, potenţialul atmosferei ionice şi calculul coeficientului de activitate cu determinarea lui prin metoda solubilităţii. Lămureşte gradul de asociere, constanta de asociere a ionilor şi formarea ionilor complecşi.

Capitolul V se ocupă cu migraţia ionilor, insistînd asupra numărului de transport. Pentru nivelul înalt al cărţii, găsim prezentarea de la pag. 115 prea intuitivă (ecuaţia 11).

Unul dintre cele mai dezvoltate capitole este cel care se referă la conductibilitatea electroliţilor, discutînd teoriile moderne ale conductibilităţii şi aplicaţiile la analiza conductometrică, unde se dau şi exemple binevenite, dată fiind importanţa căpătată de conductometrie în ultimii ani în laboratoarele de analiză şi control.

Capitolul următor dezvoltă pe larg elementele galvanice şi termodinamica lor, teoria osmotică a pilelor şi potenţialul de electrod, dîndu-se şi seria potenţialelor standard (tabela 41).

Capitolul VIII completează capitolul precedent, prezentînd pile de concentraţie (cu transport, cu amalgam, fără transport), pile cu gaz, pile de oxido-reducere ; se discută potenţialul redox în chimia organică şi determinarea exponentului *p*H şi se dă o tabelă (47) cu potenţialele standard de oxido-reducere.

Capitolul IX se ocupă cu aplicaţiile determinărilor electrometrice la determinarea activităţii soluţiilor şi a ionilor, a numerelor de transport, a tensiunilor de disociere, a oxizilor, a constantei de hidroliză şi la titrări potenţiometrice. Unul din autori, I. A. Atanasiu, de altfel are meritul de a fi imaginat cerimetria încă de acum trei decenii.

Capitolul X se ocupă cu determinările activităţii ionilor de hidrogen, arătînd determinarea electrometrică a exponentului *p*H cu electrodul indicator de hidrogen, cu electrodul de chinhidronă şi electrodul de sticlă şi determinările colorimetrice cu indicatori tabelaţi (51) a reţetelor de preparare a unor indicatori universali (pag. 286).

Capitolul XI discută fenomenele electrocinetice începînd cu teoria stratului dublu electric şi prezentînd electro-osmoza, electroforeza, electrodializa, electroultrafiltrarea şi electrostenoliza.

Capitolul XII, după ce se reaminteşte tensiunea de descompunere şi calculul ei, se ocupă de polarizarea electrochimică şi de concentraţie, prezintă supratensiunea hidrogenului în funcţie de densitatea de curent, de materialul catodului, de temperatura şi de compoziţia electrolitului şi discută teoriile supratensiunii.

Capitolul XIII se ocupă de analiza polarografică.

Capitolul XIV, după ce prezintă procesul descărcării catodice a metalelor şi a hidrogenului, arată influenţa densităţii de curent a temperaturii, a agitării, a electrolitului şi a substanţelor tensioactive asupra structurii depunerilor catodice şi aplicaţiile în electrogravimetrie.

Capitolul XV se ocupă de dizolvarea anodică a metalelor şi aliajelor, pasivitatea anodică, chimică şi mecanică, coroziunea chimică şi electrochimică, prin depolarizare şi prin aeraţie diferenţială. Credem că aci ar fi fost necesară o dezvoltare a explicaţiei metodelor de combatere a coroziunii.

Capitolul XVI se ocupă de acumulatoare.

Capitolul XVII se ocupă de reducerea şi oxidarea electrolitică arîtînd influenţa potenţialului de electrod şi natura acestuia, a temperaturii, a densităţii de curent, a concentraţiei, etc. asupra reducerii şi oxidării.

Capitolul XVIII se ocupă de electroliza sărurilor topite. Aci considerăm că nu se insistă suficient asupra efectului anodic, cu consecinţe nefaste pentru operaţia industrială, în special în industria aluminiului.

Ultimul capitol prezintă electroliza în curent alternativ nesimetric.

Bibliografia vastă oglindeşte rodul unei muncii bogate de documentare.

Cartea expune cu claritate toate teoriile moderne care explică fenomenele electrochimice şi familiarizează cititorii cu contribuţia variată a savanţilor ruşi şi sovietici ca, Frumkin, Izgarişev, Samarţev, Kobozev, Temkin, Akimov şi alţii mai puţin cunoscuţi în literatura noastră ştiinţifică.

REVISTA REVISTELOR

Cercetările Academiei R.P.R. în domeniul chimiei, făcute la Bucureşti, Cluj, Iaşi şi Timişoara sînt deosebit de apreciate şi citate frecvent în literatură de specialitate străină. Vom recenza aici ultimul număr (nr. 7) din tom. VIII (1958) al Comunicărilor Academiei R.P.R. şi Studii şi cercetări de chimie, nr. 4, care încheie anul VI (1958) pentru Institutul de chimie al Academiei R.P.R. din Bucureşti şi Studii şi cercetări de chimie ale Academiei R.P.R. filiala Cluj pe 1958, care cuprinde nr. 1—4 într-un singur volum (an IX).

În comunicările Academiei R.P.R., tom. VIII, nr. 7, chimia este prezentă prin studiul acad. Raluca Ripan şi Gh. Marcu, asupra structurii combinaţiilor anorganice cu ajutorul izotopilor radioactivi, această a III-a comunicare privind schimbul izotopic în mediu omogen între ionii de hexametafosfat de stronţiu şi ionii de Sr^{90} radioactivi, ajungînd la concluzia că atomii sînt legaţi diferit.

Acad. C. D. Neniţescu, I. Necşoiu şi M. Zalman studiază condensarea clorurii de oxalil cu piroli di- şi tri-substituiţi pentru a obţine acizi piril-glioxilici.

Studii şi cercetări de chimie, VI, 1958, nr. 4

Acad. I. G. Murgulescu şi D. Cismaru, prezintă cinetica reacţiei de oxidare a magneziului la temperaturi ridicate 500—580°C, atît în atmosferă uscată de O_2, N_2 şi CO_2, cît şi în atmosferă umedă, variind timpul de la 5—120 ore. Oxidarea se face după legea liniară de oxidare pentru O_2 şi CO_2 uscate şi pentru O_2 şi N_2 umede, iar pentru N_2 uscat urmează legea parabolică.

Prezenţa umidităţii măreşte viteza de oxidare a magneziului în atmosferă de O_2 şi N_2 şi o micşorează în cazul CO_2.

Prof. E. Angelescu şi M. Radu studiază variaţia conductibilităţii electrice a sistemului săpun-apă-electrolit, şi anume folosesc palmitatul de sodiu 0,1 şi 0,2 *n* care permite să se observe influenţa NaCl asupra unei soluţii de săpun cu un grad de dispersie mare.

Ludmila Bîrlădeanu, C. D. Costescu şi D. Săndulescu, aduc noi contribuţii la studiul oxidării ciclohexanului cu aer în fază lichidă, stabilind că la concentraţia catalizatorului de 0,25—0,5%, la temperatura

de 145—147°C, la o conversie de 12%, sînt condițiile optime de absorbție a oxigenului, obținîndu-se ciclohexanol și ciclohexanonă cu un randament de 60—65%.

D. Cismaru, continuînd seria de studii de reacții în medii solide, prezintă date asupra reacției $CaSO_4$ cu SiO_2 în legătură cu actualitatea problemei utilizării ghipsului și anhidritului la fabricarea acidului sulfuric, ajungînd la concluzia că se poate mări reactivitatea bioxidului de siliciu prin adaos de mineralizatori, ca: NaCl, MnO, Fe_2O_3, Mn_2O_3 etc., enumerate în ordinea activității lor.

I. Reichel și D. Purdela studiază acțiunea PCl_3 asupra acizilor I și fenil-I în mediu de dimetilalinină la 130—140°C pentru a obține combinații aromatice ale fosforului.

M. Spinzi și A. Suceveanu propun un aparat pentru determinarea conductibilității electrice a catalizatorilor solizi, ca un microreactor de laborator în care se introduce gazul printr-un spațiu de preîncălzire și se prind produsele de reacție la sfîrșit, măsurînd conductibilitatea după metoda compensației. Studiul variației conductibilității electrice cu temperatura a confirmat caracterul semiconductor al ZnO și NiO. Microreactorul propus permite determinări pe un interval larg de temperaturi la presiuni variabile.

Prof. P. Spacu, I. Albescu și C. Gheorghiu, elaborează noi metode sensibile, exacte și rapide, de dozare a pentazolului, prin intermediul complexului:

$$(C_6H_{10}N_4)\,H\,(Cr\,(NH_3)_2\,(SCN)_4$$

folosind solubilitatea sa în acetonă și reprecipitare cu $AgNO_3$ în exces, și titrarea volumetrică a excesului de Ag^+ neprecipitat cu NH_4SCN în prezența alaunului feric sau potențiometric, cu un ionometru de precizie.

Soluția în acetonă poate fi folosită și la dozare cu un spectrofotometru Pülfrich, după ce se trasează o curbă de etalonare a extincției în funcție de concentrație — pe filtru verde, la 5 330 Å fiind determinat maximul de absorbție.

Prof. P. Spacu, E. Antonescu și C. Gheorghiu, propun dozarea largactilului (3-clor-(10)-1-dimetilamin-3-propilfenotiazină) cu sarea lui Reinecke,

$$NH_4[Cr\,(SCN)_4\,(NH_3)_2]$$ sau cu $K_3[Cr\,(SCN)_6]$.

Prof. I. Atanasiu, A. Căluşaru și M. Popescu, propun un mecanism pentru reacția electrodică de formare a aliajelor Ni-P, arătînd influența concentrației acidului hipofosforos și a temperaturii asupra potențialului de separare al nichelului.

Prof. E. Angelescu deduce gradul de asociere al crezolilor izomeri din curba viscozitate-temperatură și explică anomaliile ortocrezolului față de ceilalți 2 izomeri.

Prof. E. Angelescu și G. Popescu, discută abaterile constatate la densitățile și viscozitățile amestecurilor de glicerol și diglicerol și le explică prin dezasocierea celor doi polialcooli, care sînt și solvenți.

Prof. P. Spacu și C. Gheorghiu continuă cercetările asupra tiocombinațiilor, preparînd din tiovanadat de amoniu și ammine de crom o serie de tiovanadato-ammine, iar cu baze organice au preparat organotiovanadați ca derivați ai tioacidului $(VS_3H_2O)\,H$.

Din tom. IV, 1958, nr. 1—4, cuprinzînd studiile și cercetările întreprinse la Filiala Acad. R.P.R. Cluj, desprindem:

Acad. R. Ripan și M. Puscaşu fac studiul condensării Na_2WO_4 în soluție apoasă sub acțiunea acizilor tari (HNO_3, $HClO_3$) punînd în evidență două echilibre mai stabile $(HW_6O_{21})^{5-}$ și $(H_3W_6O_{21})^{3-}$ ultima stabilă și în mediu diluat.

Acad. R. Ripan, A. Duca și C. Calu, fac studiul soluțiilor concentrate de aicizi molibdenici pentru a preciza cel mai avansat grad de condensare atins prin concentrarea soluțiilor diluate, ajungînd la concluzia că stabilitatea maximă corespunde soluției saturate cu $T_{Mo} = 0{,}01197$ și că se poate ajunge pînă la 7 atomi de molibden în molecula condensată.

Acad. R. Ripan și Csaba Várhelyi sintetizează și analizează opt diverși derivați cobalt-aminici ai heteropoliacizilor de tipul $H_7[M\,(JO_6)_2]$ unde M = Cu sau Ag.

Acad. R. Ripan, A. Duca și I. Ceteanu, studiază formarea oxalomolibdaților în soluții apoase identificîndu-se conductometric raporturile 1 MoO_4^{2-} la 1—2—4 și 6 $C_2O_4^{2-}$.

I. Zsakó arată că polinomul de disociere este o funcțiune caracteristică unui acid sau unei baze, după cum fracția de disociere este caracteristică unui ion sau moleculă nedisociată, depinzînd de natura particulei și *p*H-ul soluției și independentă de concentrație.

Folosind fracțiile de disociere și principiul electroneutralității se deduce o ecuație generală cu care se poate calcula *p*H-ul într-o soluție ideală de electroliți.

L. Kékedy și E. Kékedy, A. Szurkos și P. Kröbl continuă studiul descompunerii termice a combinațiilor complexe de clorură hexammino-cobaltică în atmosferă de amoniac (nota II) și în aer (nota III) prin analiză termogravitică și analiză termodiferențială, dovedind că luteoclorura trece în atmosferă de amoniac în purpureoclorură, iar în aer, în prazeoclorură, urmînd legea acțiunii trans.

C. Liteanu, I. Lukacs și S. Strusievici, studiază reacțiile termice dintre $Na_3P_3O_9$ și Na_2CO_3, formîndu-se inițial trifosfatul de sodiu, apoi combinația corespunzătoare raportului molar Na_2O/P_2O_5 la 3/1 formîndu-se predominant ortofosfatul, iar la 5/3 pirofosfatul etc.

J. C. Kulcsár și M. Kulcsár-Novakova studiază în continuare arderea lentă a hidrogenului în clorul electrolitic, pentru a evita exploziile în prezența mangalului de fag (nota III) și a cărbunelui activ (nota IV).

Prof. C. Gh. Macarovici și M. Macarovici studiază (nota II) influența legăturilor $-CH_2-CH_2-CH=CH-$ și $-C\equiv C-$ din *p, p'*diaminodibenzil-stilben și -tolan, asupra adiționării la sărurile metalice de Cu, Ag, Zn, Cd și Hg și formarea unei noi clase de combinații complexe, iar în nota III studiază aplicațiile analitice ale combinațiilor complexe cu primul reactiv.

Prof. C. Gh. Macarovici și V. Bota fac un studiu conductometric al *o*, *m* și *p*-amino-benzhidrazidelor în comparație cu sulfonamidele și benzamidele studiate anterior.

M. Vancea și M. Voluşniuc dau o metodă de dozare a Pb ca $Pb_3(PO_4)_2 \cdot H_2O$ insolubil în acid acetic diluat, ceea ce permite separarea de Mg, Zn, Mn, Co, Ag, Ca, Sr și Ba.

Aceiași elaborează o metodă de determinare a componenților activi din syrtox, insecticid sistemic organo-fosforic.

C. Bodea și M. Răileanu prepară trei tipuri de clor-nitroderivați ai fenotiazinei, cu un atom de clor și 1,2 sau 3 grupe nitro, cu 2 atomi de clor și 1 sau 2 grupări nitro și cu 3 atomi de clor și o grupare nitro, urmărind obținerea unor produși bacteriostatici.

Acad. I. Tănăsescu, F. Hodoşan și A. Balogh (nota XI) încearcă o metodă de separare a stigmasterinei din fitosterina conținută în ulei de soia, continuînd studiul asupra steroidelor.

★

De curînd a apărut în Editura Tehnică traducerea ediției a III-a a cărții lui E. L. Holland-Merten „*Tehnica Vidului*", cuprinzînd principiile tehnologiei vidului, utilizarea și funcționarea mașinilor sub vid — 878 pagini.

Cele 2 826 figuri, aproape de patru ori mai multe decît ale ediției germane, cu completările autorului pentru ediția română, fac textul mai ușor accesibil pentru o tehnică mult răspîndită în toate domeniile industriale. Cartea va constitui un auxiliar prețios în munca de cercetare, de proiectare și în exploatare, completînd formația profesională a inginerului, a chimistului și a fizicianului anagajați în domenii variate de specialitate, în care cercetarea și fabricația fac apel la vid.

Partea I-a cuprinde generalități asupra tehnicii vidului, și anume primele patru capitole privesc fizica vidului, reamintind unitățile de măsură pentru vid cu o tabelă comparativă între diversele unități de măsură (pag. 30).

Capitolul II se ocupă cu cinetica gazelor în fizica vidului, reamintind principiile de termodinamică ale gazelor, difuziunea și curgerea gazelor sub vid, iar capitolul III delimitează domeniile de presiune și tehnica vidului în vid tehnic grosier și intermediar; vidul fin de la 4,6 Torr la 10^{-2} Torr, vidul înalt, 10^{-2} — 10^{-6} Torr (microbari) și ultravid.

Tabela 7 recapitulează domeniile vidului, dînd indicații asupra tipurilor de pompe și de condensatoare folosite.

Capitolul IV reamintește pe scurt termodinamica vaporilor, dînd tabele ale temperaturilor de fierbere pentru elementele chimice, de la presiunea normală, pînă la 10^{-3} Torr, precum și pentru o serie de combinații chimice anorganice și organice mai uzuale (pag. 67 – 70).

Aproape trei pagini de referințe bibliografice dau posibilitatea cititorului să adîncească cele patru capitole de fizica vidului.

Procesele tehnologice sub vid sînt tratate în nouă capitole; primul (cap. V) se ocupă cu clasificarea proceselor endoterme, exoterme și fără efect termic, dintre care calculul evaporatoarelor în trepte este tratat pe larg (pag. 123 – 129).

Capitolul VII se ocupă de uscarea sub vid, dînd și o tabelă utilă de caracteristici ale substanțelor (tabela 27) ce se supun uzual uscării.

Capitolul VIII discută economicitatea instalațiilor de evaporare și uscare.

Capitolul IX prezintă diverse procese de separare sub vid, ca degazarea lichidelor, degazarea elastomerilor (maselor plastice) și a substanțelor solide, filtrarea sub vid și extracția.

Capitolul X dă procesele de aglomerare sub vid, realizate prin absorbție de gaze, aburire, amestecare și concreționare, fasonare și presare, impregnare etc.

Capitolul XI prezintă procedeele tehnologice mai uzuale efectuate sub vid, ca: răcirea lichidelor și solidelor, cristalizarea și o serie de reacții, ca de pildă obținerea magneziului prin reducerea dolomitei calcinate cu ferosiliciu (pag. 253 și 269) și o serie de procedee metalurgice (cap. XII), ca: recoacerea și sinterizarea metalelor, dîndu-se o tabelă (tabela 37) cu proprietățile Fe, Ni, W și Mo, topirea, distilarea și sublimarea metalelor sub vid (pag. 259 – 268), obținerea potasiului din KF (pag. 269), o tabelă (tabela 42) cu temperaturile de disociere a carbonaților, sulfaților, oxizilor și azotaților unor metale, de la presiunea normală pînă la 0,1 Torr și metalizarea sub vid înalt.

Capitolul XIII se ocupă cu materialele folosite în construcția aparatelor sub vid și condițiile lor de coroziune.

Ultimele capitole ale primei părți (cap. XIV – XVII) se ocupă de obținerea vidului și de aparatura necesară acestui scop, completate cu o bogată bibliografie (pag. 488 – 490).

Capitolul XIV se ocupă cu diverse tipuri de condensatoare sub vid (de suprafață, de injecție, de absorbție și de îngheț), cu recuperarea solvenților volatili.

Capitolul XV dă o clasificare a pompelor de vid și descrie pompele de vid uscate cu piston (cu supape sau cu sertar plan și rotativ), pompe multicelulare cu piston rotativ, pompe cu ulei, turbosuflante, pompe de vid umede cu piston, cu rotor, cu inel de apă, ejectoare, pompe de difuziune, pompe cu jet de vapori de mercur și ulei, sisteme de montare în mai multe trepte etc.

Se dau indicații pentru alegerea corectă a mărimii pompelor, în funcție de timpul de realizare a vidului dintr-un volum cunoscut de aparate și debitul care trebuie realizat pentru a menține regimul de vid.

Nomograme ca cea pentru determinarea mărimii pompelor de vid, pentru volume ale aparatelor și durata de evacuare dată (fig. 1594) ținînd seamă de cantitatea de apă evaporată, de neetanșări și vidul de regim (fig. 1595) sînt auxiliare prețioase pentru inginerul din producție sau din proiectare.

Limitele debitelor de aspirație ale tipurilor de pompe de vid uzuale sînt reprezentate grafic (fig. 1596) ca și vidul de regim realizat, permițînd o primă orientare în alegerea tipului de pompă de vid corespunzătoare. O tabelă recapitulativă (tabela 71) dă caracteristicile constructive (turația, domeniul debitului de aspirație, vidul limită realizat % și în Torr) pentru 33 tipuri uzuale de pompe.

Capitolul XVI prezintă bogat ilustrat, tipuri de diverse vacuumetre (mecanice, cinetice, electrice, de ionizare, moleculare).

Capitolul XVII descrie instalațiile auxiliare, dînd și o serie de diagrame de calcul ale conductelor sub vid (fig. 1701 – 1706), racorduri, diverse organe de închidere (ventile, vane și robinete), montarea garniturilor, dispozitive de alimentare a substanțelor în pastă și de evacuare a materialelor uscate, dispozitive de recuperare a prafurilor antrenate, dispozitive de reglare și de siguranță și controlul etanșeității.

Numeroase referințe bibliografice (pag. 488 – 490) dau posibilitatea adîncirii părții privind obținerea vidului.

Partea a II-a descrie diferite aparate de vid utilizate curent în industrie, sub raportul tehnicii vidului, urmînd clasificarea: cu aport de căldură, pentru procese exoterme și fără aport de căldură (cap. XVIII).

Mai departe sînt prezentate evaporatoarele sub vid (cap. XIX) cu manta de încălzire, cu corpuri de încălzire tubulare, interioare și exterioare, cu circulație forțată, cu separatoare de sare, evaporatoare cu peliculă pentru lichide termosensibile, cu amestecător etc.

Capitolul XX prezintă aparatele de distilare pentru vid grosier (blaze, cu coloană), vid intermediar, cu distilare tubulară, vid fin, cu peliculă și în vid înalt cu distilare moleculară. Capitolul este completat cu descrierea unor aparate de sublimare și depuneri prin evaporare (pentru plăci de redresor, pulverizare catodică a discurilor, depuneri de bismut etc.) și aparate de distilare și sublimare a metalelor. Aici vor interesa instalațiile pentru dezincarea plumbului și a altor topituri metalice (pag. 560), instalația cu funcționare continuă cu peliculă, a autorului (fig. 2041) și a cuptorului de obținere a magneziului din dolomită (fig. 2042).

Capitolul XXI prezintă pe larg uscătoarele sub vid, atît cu funcționare continuă, cît și discontinuă.

Capitolul XXII se ocupă de operațiile de calcinare sub vid, iar capitolul XXIII prezintă o serie de cuptoare (de coacere, de concreționare) cu încălzire electrică (rezistență sau înaltă frecvență) de topire și turnare sub vid.

Capitolul XXIV se ocupă de aparatele de răcire și cristalizare sub vid, arătînd avantajele fabricării gheții pe această cale.

Capitolul XXV descrie o serie de aparate de filtrare sub vid, de la nuce discontinue pînă la filtre plane, cu bandă, discuri sau tambur cu funcționare continuă, cum și dispozitivele auxiliare pentru filtrarea sub vid.

Capitolul XXVI descrie aparate de degazare, prese și amestecătoare omogenizatoare sub vid, care vor interesa îndeosebi pe cei ce lucrează în industria ceramică și în domeniul maselor plastice, iar mașinile de umplere și ambalare sub vid vor interesa pe tehnicienii din industria conservelor și a medicamentelor.

Capitolul XXVII descrie diferite tipuri de aparate de impregnare sub vid, care vor interesa tehnicienii din industria lemnului, industria textilă și, mai ales, pe cei din industria de materiale izolante.

O serie de operații ca îmbinarea și umezirea, băițuirea și vopsirea se fac sub vid mai uniform și mai rapid.

Ultimul capitol este destinat descrierii aparatelor de laborator pentru tehnica vidului.

Aproape cinci pagini de referințe bibliografice completează partea a II-a a lucrării. În anexă se dau indicații asupra calculului grosimilor. pereților la aparatele și recipientele lucrînd sub vid. Un index alfabetic detaliat facilitează consultarea lucrării. Sînt de menționat la ediția romînă și cîteva erori.

Astfel:

Reacția 119 rezultă clorură feroasă, nu ferică, cum este notat la pag. 273, rîndul 8, jos.

La tabela 91, pag. 558, unde se dau punctele de fierbere pentru 15 metale uzuale, la vid, de 0,90, 99, 99,9 și 99,99 %, prima coloană sînt punctele de topire și nu punctele de fierbere, cum este greșit notat.

Nu credem fericită expresia pompă de terci (fig. 2527 – – 2528) cînd o pagină mai departe (tab. 105, pag. 724) se spune pompă de nămol, mult mai uzual.

Desigur că aceste erori nu coboară calitatea de fond a lucrării. Cititorul avizat va găsi, de altfel, nu numai descrierea aparatelor folosite în tehnica vidului, ci foarte adesea și indicații tehnologice pentru unele probleme care ne preocupă, în cadrul exemplificărilor de utilizare, date aproape la fiecare tip de aparat. Atît pentru condițiile grafice, cît și pentru inițiativa de a edita acest excelent îndrumător în tehnica vidului, Editura Tehnică poate fi felicitată.

SOMMAIRE

* * *, Le 23ème août 1959 433
M. Florescu, Le développement de l'industrie chimique en 15 ans de la libération 435
I. Deleanu, La coopération indestructible des pays socialistes 443
N. Grădinaru, L'usine de superphosphate et d'acide sulphurique 447
I. Rotaru, La fabrique d'antibiotiques Iași 450
S. Bosică, L'usine de fibres synthétiques polyamidiques „Relon" 451
T. Martin, L'usine de produits sodiques Govora — un résultat de la coopération des pays socialistes 456
S. Costache, L'usine complèxe Borzești — une importante réalisation du régime de démocratie populaire 458
A. Moldoveanu, L'usine de caoutchouc et de produits pétrochimiques 459
L. Schip, Le racourcissement de la durée de mise en exploitation des usines chimiques 461
A. Lazăr, Le travail fécond des derniers 15 ans à l'usine de produits sodiques nr. 1 464
T. Smerecinschi, L'usine complèxe „Karl Marx" 466
A. Banu, Le développement de l'usine d'engrais chimiques „Petre Poni" de la nationalisation jusqu'à prèsent 469
I. Marinescu, La recherche dans l'industrie chimique 472
I. David, Le développement puissant de l'usine chimique Turda 474
G. Kishegyi, Le développement des usines chimiques et métallurgiques „Gh. Gheorghiu-Dej" 476
A. Diaconescu, La contribution de l'usine complèxe nr. 1 au développement de l'économie nationale 477
S. Lucescu, La fabrique des matières plastiques „București" 478
V. Duma, L'évolution des usines chimiques „Nicolae Teclu" dans les années de démocratie populaire 479
E. Bodnar, L'activité de projection — facteur important dans le développement de l'industrie chimique 481
CHRONIQUE. 486
RECENSIONS 490

CONTENTS

* * *, The 23th August 1959 433
M. Florescu, The development of the chemical industry in the 15 years from the delivery 435
I. Deleanu, The unshaken cooperation of the socialist countries 443
N. Grădinaru, The sulphuric acid and superphosphate work 447
I. Rotaru, The antibiotics manufactury Iaşi 450
S. Bosică, On the work of synthetic polyamidic fibres „Relon" 451
T. Martin, The soda work Govora—a result of the cooperation between the socialist countries 456
S. Costache, The chemical complex work Borzeşti — an important realisation of the popular democracy government 458
A. Moldoveanu, The work for synthetic rubber and petrochemical products 459
L. Schip, Reducing the time of getting chemical works in operation 461
A. Lazăr, The fruitful labour of the past 15 years at the soda work nr. 1 . . . 464
T. Smerecinschi, The chemical complex work „Karl Marx". 466
A. Banu, The development of the work for chemical fertilisers „Petre Poni" from the nationalisation till now 469
I. Marinescu, Research activity in the chemical industry 472
I. David, The strong development of the chemical work Turda 474
G. Kishegyi, The development of the chemical-metallurgical work „Gh. Gheorghiu-Dej" 476
A. Diaconescu, The contribution of the chemical complex work nr. 1 to the development of the national economy 477
S. Lucescu, The work for plastics „Bucureşti" 478
V. Duma, The evolution of the chemical work „Nicolae Teclu" in the years of the popular democracy government 479
E. Bodnar, The projecting — an important factor in the development of the chemical industry. 481
CHRONICAL 486
REVIEWS 490

MŰSZAKI EGY... 1883

CĂTRE CITITORI

ÎN VEDEREA îmbunătăţirii necontenite a Revistei de Chimie, Comitetul de Redacţie invită toţi inginerii, chimiştii şi tehnicienii, care activează în industrie, să trimită redacţiei spre publicare lucrările lor ştiinţifice şi practice.

Profesorii, conferenţiarii şi asistenţii învăţămîntului superior sînt rugaţi să trimită lucrările lor originale executate în laboratoarele institutelor şi în special lucrările legate de industria chimică.

Cercetătorii din institutele de cercetare sînt rugaţi a trimite articole cu rezultatele practice ale muncii lor, noi procese tehnologice, metode rapide de analiză etc.

Cadrele tehnice care activează în întreprinderile industriale sînt rugate a trimite articole de analiza muncii lor de zi cu zi, care să privească în mod critic activitatea tehnico-economică a întreprinderii respective şi să conţină propuneri de îmbunătăţire a proceselor tehnologice şi a indicilor tehnico-economici şi studii privind reducerea preţului de cost.

Articolele care conţin lucrări documentare de sinteză, asupra unei probleme pe bază de literatură, trebuie să cuprindă toată literatura la zi, cu indicarea precisă a lucrărilor citate.

Pentru ca revista să poată cuprinde o diversitate cît mai mare de articole, s-au stabilit următoarele criterii privind textul articolelor la care se adaugă figurile respective.

1. Lucrări originale maximum 15 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.

2. Lucrări de tehnologie chimică, bazată pe experienţa practică din industrie maximum 12 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.

2. Procese tehnologice pentru noi produse chimice, maximum 14 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.

4. Aparate sau instalaţii noi, propuneri de automatizare şi mecanizare, maximum 10 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.

5. Lucrările de sinteză privind literatura de specialitate, maximum 8 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.

Articolele se vor expedia în dublu exemplar, însoţite de desenele şi legendele respective, cît şi de un scurt rezumat al lucrării, la adresa: Str. Ion Ghica nr. 3, etaj 1, telefon 13.07.30.

COMITETUL DE REDACŢIE

Ing. dr. **I. Moldovan**, redactor responsabil, ing. **Edith Beral**, prof. dr. ing. **E. Bratu**, Laureat al Premiului de Stat, ing. **L. Claudian**, conf. **I. Drimuş**, Laureat al Premiului de Stat, ing. **N. Hossu**, ing. **R. Mihail**, Laureat al Premiului de Stat, acad. prof. dr. ing. **C.D. Neniţescu**, Laureat al Premiului de Stat, prof **I.V. Nicolescu**, prof. dr. ing. **Cr. Simionescu**, membru corespondent al Academiei R.P.R. şi Laureat al Premiului de Stat, ing. **Th. Sorin**, prof. dr. ing. **M. Zapan**.

★

„REVISTA DE CHIMIE" — organ al Ministerului Industriei Petrolului şi chimiei şi al Asociaţiei Ştiinţifice a Inginerilor şi Tehnicienilor din R.P.R. — Redacţia: Bucureşti, str. Ion Ghica nr. 3, Raion Tudor Vladimirescu, telefon 13.57.28. şi 13.07.30. Administraţia şi Casieria: Calea Victoriei nr. 118, Raion I.V. Stalin.—Revista este editată de „ASIT".—Abonamentele se primesc la sediile filialelor şi subfilialelor A.S.I.T. din intreaga ţară precum şi prin responsabilii cu presa din cercurile A.S I.T. Instituţiile pot achita abonamentele pentru biblioteci şi cabinetele tehnice în contul nostru de virament: Publicaţiile Tehnice A.S.I.T. 070134 B.R.P.R. Filiala I.V. Stalin, Tarif pentru întreprinderi lei 100 anual. Tarif pentru muncitori, tehnicieni şi ingineri, lei 30 anual. Preţul unui exemplar 5 lei.

Solubilitatea de echilibru a clorurii de sodiu în hidroxid de sodiu concentrat între 30 și 90 °C

Observații

— Linia dreaptă reprezintă variația densității specifice a soluțiilor de hidroxid de sodiu saturate cu clorură de sodiu. Această linie este o medie pentru seria de temperaturi folosite.

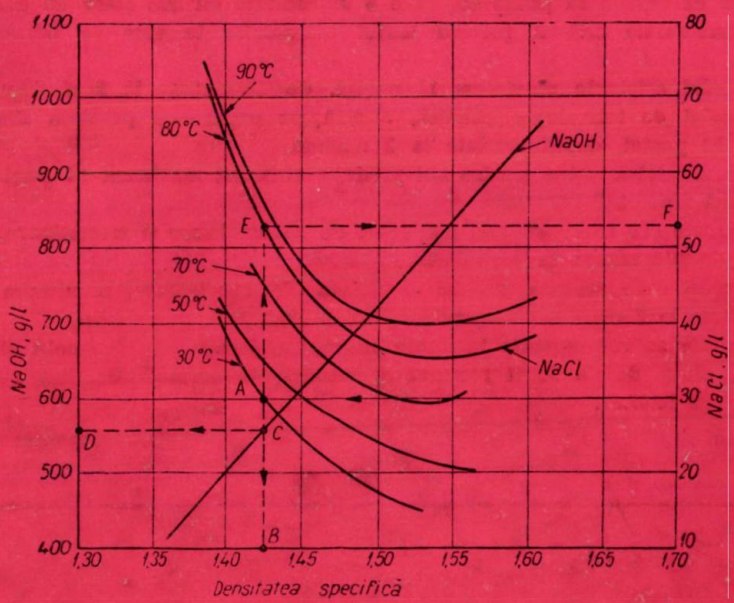
— Liniile curbe sînt curbele de solubilitate de clorură de sodiu la temperaturile indicate.

Exemplu de folosire:

1. Să se determine densitatea specifică a amestecului de hidroxid de sodiu — clorură de sodiu supus evaporării la 80°C, astfel ca la răcire la 30°C soluția de hidroxid de sodiu să nu conțină mai mult de 30 g/l NaCl.

2. Să se determine concentrația în NaOH a soluției răcite.

3. Să se determine cantitatea de clorură de sodiu separată prin răcire de la 80°C la 30°C.



Soluția:

— Din punctul — *A* — de intersecție al dreptei orizontale, care reprezintă 30 g/l NaCl, cu curba de solubilitate a NaCl la 30°C, se duce o perpendiculară pe abscisa care reprezintă densitățile specifice. Punctul de intersecție $B = 1{,}425$ reprezintă densitatea specifică căutată a soluției.

— Din punctul *C* de intersecție al dreptei *AB* cu dreapta ce reprezintă variația densității specifice a soluțiilor de NaOH saturate cu NaCl, se duce o perpendiculară pe ordonată care reprezintă concentrația în NaOH. Punctul $D = 560$ g/l reprezintă concentrația soluției de NaOH răcite.

— Din punctul *A* se ridică o perpendiculară pe abscisă pînă la intersecția cu curba solubilității NaCl la 80°C. Din punctul de intersecție *E* se duce o paralelă la abscisă pînă la intersecția ordonatei din dreapta. Punctul de intersecție $F = 53$ g/l NaCl reprezintă concentrația în NaCl a soluției la 80°C. Cantitatea de NaCl care se separă prin răcire la 30°C este $53 - 30 = 23$ g/l.

(După TAPPI — Data Sheet 201)

C. 2854 Intreprinderea Poligrafică nr. 2 — București

Lei 5

REFERATIVA

REVISTA DE CHIMIE

E 1446

SUMAR

* * * : Hotărîrile Plenarei C.C. al P.M.R. din 13—14 iulie 1959 — îndemn pentru noi realizări în producție 493

K. Thinius și D.C.G. Lommatzsch: Contribuții la cu noașterea polimerizatelor cu rețele tridimensionale 495

E. Ruckenstein: Rezistența interfacială și mecanismul transportului de materie dintre o fază continuă și o alta dispersată în ea 500

Al. Braniski și T. Ionescu: Cimenturi speciale calco-barice 504

G. Ioanid, A. Constantinide și F. Dragnea: Prepararea mercaptotiazolinului prin acțiunea sulfurii de carbon asupra monoetanolaminei 510

I. Gavăt, P. Glineschi și P. Soviani: Produse de condensare ureo-formaldehidice solubile în apă 512

I. Crișan: Obținerea electrolitică a pulberii de cupru din soluții clorhidrice de ioni complecși monovalenți. 518

P. Ștefănescu: Influența temperaturii și a unor metale asupra stabilității cloroformului, metilcloroformului și tetraclorurii de carbon 524

LABORATOR 527

DOCUMENTARE 542

R

9

SEPTEMBRIE 1959

REVISTA DE CHIMIE

ORGAN AL MINISTERULUI INDUSTRIEI PETROLULUI ŞI CHIMIEI
ŞI AL ASOCIAŢIEI ŞTIINŢIFICE A INGINERILOR ŞI TEHNICIENILOR DIN R.P.R.

СОДЕРЖАНИЕ

* * *, Решения Пленума ЦК РРП от 13–14 июля 1959 г. 493
К. Тиниус, и Д.К.Г. Ломач, К вопросу изучения трехразмерных полимеров 495
Е. Рукенштейн, Межфациальное сопротивление и механизм транспорта вещества из одной непрерывной фазы в другую, в ней диспергированную 500
Ал. Браниский и Т Ионеску, Специальные известковобаритовые цементы 504
К. Т. Иоанид, А. Константиниде и Ф. Драгния, Получение меркаптотиазолина действием сероуглерода на моноэтаноламин 510
И. Гавэт, П. Глинескийи П. Совяни, Водорастворимые моче виноформалдегидные продукты конденсации 512
И. Кришан. Получение медного порошка электролитным способом из солянокислых растворов моновалентных комплексных ионов 518
П. Штефанеску, Влияние температуры и ряда металлов на стабильность хлороформа метилхлороформа и четыреххлористого углерода 524

ЛАБОРАТОРИЯ 527
ХРОНИКА 539
ДОКУМЕНТАЦИЯ 542

INHALTSVERZEICHNIS

* * *, Beschlüsse der Plenarsitzung des Zentralkomites der R.A.P. vom 13–14 Juli 1959 493
K. Thinius und D.C.G. Lommatzsch, Beiträge zur Kenntnis der dreidimensional vernetzten Polymerisate 495
E. Ruckenstein, Der Grenzflächenwiderstand und Mechanismus der Massübertragung zwischen einer kontinuierlichen Phase und einer anderen, die in der ersten dispers ist 500
Al. Braniski and T. Ionescu, Spezielle calcium- und bariumhaltige Zemente 504
G. Ioanid, A. Constantinide und F. Dragnea, Die Herstellung von Mercaptothyazolin durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Monoetanolamin 510
I. Gavăt, P. Glineschi und P. Soviani, Wasserlösliche Kondensationsprodukte auf der Basis von Harnstoff-Formaldehyd 512
I. Crişan, Die elektrolytische Herstellung von Kupferpulver aus salzsaueren Lösungen, von komplexen monovalenten Ionen 518
P. Ştefănescu, Der Einfluss der Temperatur und einiger Metalle auf die Beständigkeit von Chloroform, Methylchloroform und Tetrachlorkohlenstoff 524
LABORATORIUM 527
CHRONIK 539
DOKUMENTIERUNG 542

SOMMAIRE

* * *, Décisions de la séance plénaire du Comité Central du P.O.R. du 13–14 juillet 1959 493
K. Thinius et D.C.G. Lommatzsch, Contributions à la connaissance des polymères réticulaires tridimensionaux 495
E. Ruckenstein, La résistance interfaciale et le mécanisme du transfert de masse entre une phase continue et une autre, dispersée dans la premiere 500
Al. Braniski et T. Ionescu, Ciments spéciaux calco-bariques 504
G. Ioanid, A. Constantinide et F. Dragnea, La préparation de la mércaptothiazoline par l'action du sulfure de carbone sur la monoéthanolamine 510
I. Gavăt, P. Glineschi et P. Soviani, Produits de condensation uréo-formaldehydiques solubles dans l'eau 512
I. Crişan, L'obtention électrolytique de cuivre en poudre à partir des solutions chlorhydriques de ions complèxes monovalents 518
P. Ştefănescu, L'influence de la température et de quelques métaux sur la stabilité du chloroforme, méthylchloroforme et du tetrachlorure de carbone 524
LABORATOIRE 527
CHRONIQUE 539
DOCUMENTATION 542

CONTENTS

* * *, Decisions of the plenary session of the Central Comitee of the R.L.P. of the 13–14 july 1959 . . . 493
K. Thinius and D.C.G. Lommatzsch, Contributions to the knowledge of crosslinked polymers . . . 495
E. Ruckenstein, The interfacial resistance and the mechanism of mass transfer from a continuous phase to another, dispersed in the first one 500
Al. Braniski and T. Ionescu, Special calco-baric cements. 504
G. Ioanid, A. Constantinide and F. Dragnea, The preparation of mercaptothyazoline by reaction of carbon disulphide with monoethanolamine 510
I. Gavăt, P. Glineschi and P. Soviani, Ureaformaldehydic condensed water-soluble products . . 512
I. Crişan, Electrolytic obtention of copper powder from chlorhydric solutions of complex monovalent ions. 518
P. Ştefănescu, The influence of temperature and of some metals on the stability of chloroform, methylchloroform and carbon tetrachloride 524
LABORATORY 527
CHRONICAL 539
DOCUMENTATION 542

MŰSZAKI KÖNYVTÁR

СОДЕРЖАНИЕ

К. Тиниус и г. Ломач: **К вопросу изучения трехразмерных полимеров.**

В лейпцигском Институте химии и технологии пластмасс проведены опыты по улучшению свойств полиметакрилатов и полистирена путем образования трехразмерных решеток с помощью основных валентностей.

В качестве решетообразующего агента использован гексагидро-1, 3, 5 — триакрилилтриазин (триазин). Исследованы условия полимеразции метилметакрилата, стирена, акрилового нитрила и высших акриловых и метакриловых эфиров. Описывается изменение термомеханических свойств полученных полимеров в зависимости от степени образования решетки.

Д.К. 678.744:678.746.22:547.874
Revista de Chimie X, nr. 9 (septembrie).

Е. Рукенштейн: **Междуфациальное сопротивление и механизм транспорта вещества из одной непрерывной фазы в другую, в ней диспергированную.**

Основной целью работы является определение уравнения коэффициента транспорта вещества в непрерывной фазе, включающего параметр, учитывающий гидромеханические модификации, вызываемые наличием в междуфазах капилярно-активных веществ.

Д.К. 532.72:532.69
Revista de Chimie X, nr. 9 (septembrie).

А. Браницкий и Т. Ионеску: **Специальные калько баритовые цементы.**

Приготовлен ряд силикатных и глиноземистых кальциевых цементов с добавлением в различном соотношении окиси бария. В результате частичного замещения CaO окисью бария достигнута более легкая синтеризация клинкера, причем получены цементы повышенного механического сопротивления с улучшенной технологической характеристикой.

Д.К. 666.94:691.324:546.431—31
Revista de Chimie X, nr. 9 (septembrie).

К. Иоанид, А. Константиниде и Ф. Драгия: **Получение меркаптотиазолина действием сероуглерода на моноэтаноламин.**

Описывается получение 2-меркаптотиазолини из моноэтаноламина и сероводорода как при нормальном давлении, так и в автоклаве при 100°C.

На основе проведенных авторами исследований достигнут 84% выход чистого продукта с температурой кипения 105—106° C.

Д.К. 547.789.2;547.494;547.233.212
Revista de Chimie X, nr. 9 (septembrie).

И. Гавэт, П. Глинеский и П. Совиани: **Водорастворимые мочевиноформалдегидные продукты конденсации.**

Описывается химизм реакций имеющих место при конденсации мочевины с формалдегидом при молярном соотношении 1:1,8, соответственно 1:1,5 и контроль реакции определением свободного формалдегида и метилолевых групп. Отмечается, что одновременно с метилолевыми группами определяются и метиленэфирные группы, а также часть метилолэтерифицированных групп.

Д.К. 678.652:66.062.11
Revista de Chimie X, nr. 9 (septembrie).

Е. Поппер, Л. Пройнов и Р. Крэчуняну: **Поведение меди по отношению к моноалилгидразодикарбонтиоамиду, монофенилгидразодикарбонтиоамиду, мононафтилгидразодикарбонтиоамиду.**

Авторы дают описание исследований, проведенных, в связи с поведением меди по отношению к моноалилмонофенил-, мононафтилгидразодикарбонтиоамиду. В отличие от представленного в заметке I реагента медь с этими тремя реагентами не образует меркаптид, а соответствующий сульфид. Осадок прокаливается до окиси, в которой определяется медь. Метод значительно более быстрый, чем способ осаждения с H_2S, отличается точностью и несложностью.

Д.К. 546.56:547.398.4
Revista de Chimie X, nr. 9 (septembrie).

В. Армяну и Д. Камболи: **Поведение β—фуроиноксима по отношению к ионам Mn^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}**

β— фуроиноксим дает с ионами Mn^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+} осадки, окрашенные от желтого до коричневого цвета.

Был найден предел определения, равный 0,76 γ для Mn^{2+}, 0,45γ для Zn^{2+} и 0,38 γ для Cd^{2+}.

Чувствительность реакций — порядка 10^{-5}

Д.К. 547.388.4.722.6:546.716:546.47:546.48
Revista de Chimie X, nr. 9 (septembrie).

Г. Чухандуи Г. Крал: **Фотометрическое определение следов окиси углерода при наличии водорода**

Излагается фотометрический способ определения CO, основанный на контакте анализируемой газовой смеси со щелочным раствором серебро-сульфамидобензоната натрия при постоянной температуре (20°C).

Дается описание аппаратуры и способ приготовления смеси воздуха, H и CO для составления графиков эталонных кривых.

Д.К. 547.388.4.722.6:546.716:546.47:546.48
Revista de Chimie X, nr. 9 (septembrie).

KURZREFERATE

K. Thinius und G. Lommatzsch: **Beiträge zur Kenntnis der dreidimensional vernetzten Polymerisate.**

Im Institut für Chemie und Technologie der Plaste (Leipzig) ist versucht worden, durch hauptvalenzmässige Vernetzung eine Verbesserung der Eigenschaften von Polymethylacrylaten und Polystyrol, zu erreichen.

Als Vernetzungsmittel wurde Hexa-hydro-1,3,5-triacryloyltriazin verwendet. Es wurden die Polimerisationsbedingungen von Methylmethacrylat, Styrol, Acrylnitryl und höheren Acryl- und Metacrylestern untersucht.

Die Verfasser beschreiben die Veränderung der thermomechanischen Eigenschaften der erhaltenen Polymere in Abhängigkeit vom Vernetzungsgrad.

D.K. 678.744:678.746.22:547.874
Revista de Chimie X, nr. 9 (septembrie).

E. Ruckenstein: **Der Grenzflächenwiderstand und Mechanismus der Massübertragung zwisch_n einer kontinuierlichen Phase und einer anderen, die in der ersten dispers ist.**

Der Hauptzweck des Artikels ist die Feststellung einer Gleichung für den Massübertragungskoeffizienten in einer kontinuierlichen Phase, in welcher ein Parameter auftritt, der den durch die Gegenwart der oberflächenaktiven Substanzen an der Grenzfläche hervorgerufenen hydrodinamischen Veränderungen, Rechnung trägt.

D.K. 532.72:532.69
Revista de Chimie X, nr. 9 (septembrie).

Al. Braniski und T. Ionescu: **Spezielle calcium- und bariumhaltige Zemente.**

Es wurde eine Reihe von silikatischen und tonerdehaltigen Zementen mit verschiedenem Zusatz von Bariumoxyd hergestellt. Der partielle Ersatz von CaO durch BaO führt zu einer leichteren Sinterung des Klinkers. Es wurden auf diese Weise Zemente mit erhöhter mechanischer Festigkeit und verbesserten technologischen Charakteristiken erhalten.

D.K. 666.94;691.324:546.431−31
Revista de Chimie X, nr. 9 (septembrie).

G. Ioanid, A. Constantinide und F. Dragnea: **Die Herstellung von Mercaptothyazolin durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Monoethanolamin.**

Der Artikel beschreibt die Herstellung von 2-Mercaptothyazolin aus Monoethanolamin und Schwefelkohlenstoff unter normalem Druck und im Autoklav, bei 100 °C.

Die Versuche auf Grund der Literaturangaben führten zu Ausbeuten von nur 10%. Die angestellten Forschungen ergaben Ausbeuten von 84% reinem Produkt mit einem Schmelzpunkt von 105−106 °C.

D.K. 547.789.2:547.494:547.233.212
Revista de Chimie X, nr. 9 (septembrie).

I. Gavăt, P. Glineschi und P. Soviani: **Wasserlösliche Kondensationsprodukte auf der Basis von Harnstoff-Formaldehyd.**

Es wird der Chemismus der Reaktionen bei der Kondensation von Harnstoff mit Formaldehyd in einen Molverhältnis von 1 : 1,8 und 1 : 1,5 und die Reaktionskontrolle durch Bestimmung des freien Formaldehyds und der Methylolgruppen untersucht.

Es wurde festgestellt, dass gleichzeitig mit den Methylolgruppen auch die methylenätherischen- und teilweise die methyloläterifizierten Gruppen bestimmt werden.

D.K. 678.652:66.062.11
Revista de Chimie X, nr. 9 (septembrie).

E. Popper, L. Proinov und R. Grăciuneanu: **Das Verhalten von Kupfer gegenüber Monoalyl-, Monophenyl- und Mononaphtylhydrazodicarbonthioamid.**

Die Verfaser untersuchten das Verhalten von Cu^{2+} gegenüber Monoalyl-, Monophenyl- und Mononaphtylhydrazodicarbonthioamid.

Im Vergleich zum in Notiz I beschriebenen Reagens, gibt das Kupfer mit diesen drei Reagenzien nicht Mercaptiden, sondern die entsprechenden Sulfide. Der Niederschlag wird zu Oxid kalziniert und in dieser Form bestimmt.

Die Methode, viel schneller ausführbar als die Fällung mit H_2S, ist präzis und handlich.

D.K. 546.56:547.398.4
Revista de Chimie X, nr. 9 (septembrie).

V. Armeanu und D. Camboli: **Das Verhalten des β-Furoinoxims gegenüber den Mn^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}—Ionen.**

β-Furoinoxim gibt mit dem Mn^{2+}, Zn^{2+} und Cd^{2+} —Ionen von gelb bis braun gefärbte Niederschläge.

Man hat folgende Grenzen der Wahrnehmung gefunden: 0,45 γ für Zn^{2+}, 076 γ für Mn^{2+} und 0,38 γ für Cd^{2+}.

Die Empfindlichkeit der Reaktionen liegt im Bereich von 10^{-5}.

D.K. 547.388.4.722.6:546.716:546.47:546.48
Revista de Chimie X, nr. 9 (septembrie).

Gh. Ciuhandu und Gh. Krall **Photometrische Bestimmung von Spuren von Kohlenstoffmonoxyd in Gegenwart von Wasserstoff.**

Es wird eine photometrische Methode für die Bestimmung von CO beschrieben, die auf einem Kontakt zwischen dem zu analysierenden Gasgemisch und einer alkalischen Lösung von Natriumargento-sulphonamidobenzoat bei konstanter Temperatur (20 °C) beruht.

Es werden die Apparatur und Arbeitsweise zur Herstellung der Gemische von Luft, H und CO zwecks Aufstellungnder Eichkurven beschrieben.

D.K. 547.388.4.722.6:546.716:546.47:546.48
Revista de Chimie X, nr. 9 (septembrie).

RESUMÉS

K. Thinius et G. Lommatzsch: **Contributions à la connaissance des polymères réticulaires tridimensionaux.**

A l'Institut pour la chimie et technologie des plastiques (Leipzig) on a essayé d'améliorer les proprietés des polymetacrylates et polystyrènes par réticulation dans trois dimensions à l'aide des valences principales.

Comme agent de réticulation on a utilisé la hexahydro-1,3,5-triacryloyltriazine. Les auteurs ont étudié les conditions de polymérisation du metacrylate de methyl, du styrène, du nitryle acrylique et des esters superieurs de l'acide acrylique et métacrylique. On présente la variation des proprietés mecaniques des polymères obtenus avec le degré de réticulation.

C.D. 678.744:678.746.22:547.874
Revista de Chimie X. nr. 9 (septembrie).

E. Ruckenstein: **La résistance interfaciale et le mécanisme du transfert de masse entre une phase continue et une autre, dispersée dans la première.**

Le but principal de l'article est d'établir une equation pour le coefficient de transfert de masse en phase continue, dans laquelle apparaît un paramètre qui tient compte des modifications hydrodinamiques, provoquées par la présence des substances tensioactives à l'interface.

C.D. 532.72:532.69
Revista de Chimie X, nr. 9 (septembrie).

Al. Braniski et T. Ionescu: **Ciments spéciaux calco-bariques.**

Les auteurs ont preparé une série de ciments silicatiques et alumineux de calcium au contenu variable d'oxide de barium. Par substitution partielle du CaO avec BaO, on a realise une sintérisation plus facile du clinker, obtenant des ciments aves une resistance mecanique et des charactéristiques technologiques supérieures.

C.D. 666.94:691.321:546.431−31
Revista de Chimie X, nr. 9 (septembrie).

G. Ioanid, A. Constantinide et F. Dragnea: **La préparation de la mercaptothiazoline par l'action du sulfure de carbone sur la monoétanolamine.**

L'article décrit la préparation de la 2-mercaptothiazoline à partir de la monoètanolamine et du sulfure de carbone a pression normale et dans l'autoclave à 100 C.

Les essays effectués d'après les indications de littérature ont donné des rendements de 10%. A la suite des recherches, les auteurs ont reussi à obtenir des rendements de 84% en produit pur, avec un point de fusion de 105—106°C.

C.D. 547.789.2:547.494:547.233.212
Revista de Chimie X, nr. 9 (septembrie).

I. Gavăt, P. Glineschi et P. Soviani: **Produits de condensation uréo-formaldehydiques solubles dans l'eau.**

On présente le chimisme des réactions au cours de la condensation de l'uree avec la formaldehyde à un rapport molaire de 1 : 1,8 et 1 : 1,5 et le contrôle de réactions à l'aide du dosage de la formaldehyde libre et des groupes méthylol.

On remarque que simultanément avec les groupes méthylol on determine aussi les groupes méthylène éthériques et partiellement les groupes methylol éthérifiées.

C.D. 678.652:66.062.11
Revista de Chimie X, nr. 9 (septembrie).

E. Popper, L. Proinov et R. Crăciuneanu: **Le comportement du cuivre envers la monoalyl-, monophenyl- et mononaphtylhydrazodicarbonthyoamide.**

Les auteurs ont étudié le comportement du Cu^{2+} envers la monoalyl-, monophenyl- et mononaphtylhydrazodicarbonthyoamide. Comparé au réactif présent dans la Note I, le cuivre ne donne pas une mercaptide avec ces trois réactifs, mais les sulfures correspondantes. Le précipité est calciné et determiné sous forme d'oxide.

La méthode, plus rapide que la précipitation avec H_2S, est précise et commode.

C.D. 546.56:547.398.4
Revista de Chimie X, nr. 9 (septembrie).

V. Armeanu et D. Camboli: **Le comportement de la β-furoine-oxyme envers les ions Mn^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}.**

La β-furoine-oxyme donne aves les ions Mn^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, des précipités, dont la couleur varie du jaune au brun.

On a déterminé la limite de perception de 0,76γ Mn^{2+}, 0,15γ Zn^{2+} et 0,38γ Cd^{2+}.

La sensibilité des réactions est de l'ordre 10^{-5}.

C.D. 547.38.4.722.6:546.716:546.47:546.48
Revista de Chimie X, nr. 9 (septembrie).

Gh. Ciuhandu et Gh Krall: **La détermination photométrique des traces d'oxide de carbone en présence de l'hydrogène.**

On présente une méthode photométrique pour le dosage du CO, basée sur le contacte entre le mélange gaseux et une solution alcaline d'argento-sulfonamidobenzoate de sodium à une température constante (20 °C).

On décrit l'appareil et le procédé utilisé pour l'obtention des mélanges gaseux d'air, H et CO, necessaires pour la construction des courbes-étalon.

C.D. 547.388.4.722.6:546.716:546.47:546.48
Revista de Chimie X, nr. 9 (septembrie).

SUMMARIES

K. Thinius and G. Lommatzsch: **Contributions to the knowledge of cross-linked polymers.**

At the Institute for chemistry and technology of plastics in Leipzig, tests were carried out in order to improve the properties of polymetacrylates and polystyrols by mean of crosslinking with the principal valences.

As cross-linking agent hexahydro-1,3,5-triacryloyltriazine was used. The authors studied also the polymerisation conditions of methylmetacrylate, styrol, acrylic nitryle and higher acrylic and metacrylic esters. They present the variation of the thermo-mechanical properties of the obtained polymers with the step of cross-linking.

D.C. 678.744:678.746.22:547.874
Revista de Chimie X, nr. 9 (septembrie).

E. Ruckenstein: **The interfacial resistance and the mechanism of mass transfer from a continuous phase to another, dispersed in the first one.**

The chief purpose of the article is the establishment of an equation for the coefficient of mass transfer in the continuous phase, in which appeares a parameter which takes into account the hydrodinamic changes due to the presence of surface-active substances at the interface.

D.C. 532.72:532.69
Revista de Chimie X, nr. 9 (septembrie).

Al. Braniski and T. Ionescu: **Special calco-baric cements.**

Some silicatic and aluminous calcium cements were prepared with variable amounts of barium oxide added. By partial substitution of CaO by BaO, the authors realised an easier sintering operation of the clinker and obtined cements with a higher mechanical resistance and improved technological characteristics.

D.C. 666.94:691.324:546.431–31
Revista de Chimie X, nr. 9 (septembrie).

G. Ioanid, A. Constantinide and F. Dragnea: **The preparation of mercaptothyazoline by reaction of carbon disulphide with monoethanolamine.**

The article describes the preparation of 2-mercaptothyazoline from monoethanolamine and carbon disulphide at normal pressure and in the autoclave at 100 °C. The tests were carried out with yields of 84% of pure product with melting point of 105–106 °C.

D.C. 547.789.2:547.494:547.233.212
Revista de Chimie X, nr. 9 (septembrie).

I. Gavăt, P. Glineschi and P. Soviani: **Ureo-formaldehydic condensed water-soluble products.**

The authors present the chemism of the reactions in the condensation of urea with formaldehyde at a molar proportion 1 : 1,8 and 1 : 1,5, as well as the reactions control by mean of determining the free formaldehyde and the methylol-groups.

It was established that simultaneously with the methylol groups are also determined the methylen-eteric and partially, the methylol eterified groups.

D.C. 678.652:66.062.11
Revista de Chimie X, nr. 9 (septembrie).

E. Popper, L. Proinov and R. Crăciuneanu: **The behaviour of copper towards monoalyl-, monophenyl- and mononaphtylhidrazodicarbonthiamide.**

The authors present a study of the behaviour of Cu^{2+} towards monoalyl-, monophenyl- and mononaphtylhydrazodicarbonthiamide. In opposition to the reagent presented in the Ist notice, copper is not giving a mercaptide with these three reagents, but the correspondent sulfure. The precipitate is calcinated and determined as oxide.

The method, much more rapid than precipitation with H_2S, is precise and handly.

D.C. 546.56:547.398.4
Revista de Chimie X, nr. 9 (septembrie).

V. Armeanu and D. Camboli: **The behaviour of β-furoin-oxyme towards the ions Mn^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}.**

β-furoin-oxyme gives with the ions of Mn^{2+}, Zn^{2+} and Cd^{2+} precipitates coloured from yellow to brown.

The limits of determination were established as follows: 0,76 γ for Mn^{2+}, 0,45 γ for Zn^{2+} and 0,38 γ for Cd^{2+}.

The sensibility of reactions are of the order 10^{-5}.

D.C. 547.388.4.722.6:546.716:546.47:546.48
Revista de Chimie X, nr. 9 (septembrie).

Gh. Ciuhandu and Gh. Krall: **The photometric determination of traces of carbon monoxide in the presence of hydrogen.**

In this article a photometric method for the determination of CO, based on the contact of the gaseous mixture and an alcaline solution of sodium argento-sulphamidobenzoate of constant temperature (20 °C), is described.

The authors present the apparatus and proceeding for the preparation of the air, H and CO mixtures for the standard curves.

D.C. 547.388.4.722.6;546.716:546.47:546.48
Revista de Chimie X, nr. 9 (septembrie).

REVISTA DE CHIMIE

ANUL X Nr. 9 Septembrie 1959

HOTĂRÎRILE PLENAREI C.C. AL P.M.R. DIN 13-14 IULIE 1959 — ÎNDEMN PENTRU NOI REALIZĂRI ÎN PRODUCŢIE

Congresul al II-lea al Partidului Muncitoresc Romîn a trasat un vast program de muncă pentru dezvoltarea economiei naţionale şi pe această bază, pentru îmbunătăţirea continuă a nivelului de trai material şi cultural al oamenilor muncii.

În anii de după Congres, oamenii muncii din toată ţara au realizat pe baza acestor directive noi şi însemnate succese, care au permis ca producţia globală din anul acesta să fie cu 45% mai mare decît în anul 1955, înregistrîndu-se un ritm mediu anual de creştere de aproape 10%. În anii 1956—1959 s-au construit 38 de întreprinderi industriale şi 40 de noi secţii, în paralel cu dezvoltarea şi modernizarea capacităţilor de producţie la 125 de întreprinderi industriale existente. Ca rezultat al politicii de dezvoltare cu precădere a industriei grele, producţia industriei mijloacelor de producţie a crescut în anii 1956—1959 cu 56%, ceea ce reprezintă un ritm mediu anual de 11,6%. Producţia bunurilor de consum a sporit în aceeaşi perioadă cu 29%, marcînd un ritm mediu anual de creştere de 6,5%.

Ritmurile de dezvoltare a industriei realizate pînă acum arată că sarcina trasată de Congresul al II-lea cu privire la creşterea producţiei industriale va fi îndeplinită, iar pentru o serie de produse de bază chiar depăşită. Acestea se vor realiza cu un volum de investiţii cu aproximativ 20% mai redus decît se prevăzuse iniţial.

Progresele industriei noastre socialiste se reflectă în ultimii ani în faptul că producţia industrială pe un singur trimestru al anului 1959 este mai mare decît producţia obţinută în întreg anul 1938.

În comparaţie cu anul 1955, producţia pe anul 1959 creşte după cum urmează:

— În industria siderurgică, producţia de oţel sporeşte cu peste 70%, cea de laminate cu peste 55%, cea de ţevi din oţel cu 370% şi cea de cocs metalurgic cu 450%. În această ramură hotărîtoare a industriei în anii de după Congres, s-au construit: o uzină cocsochimică, un furnal de 700 m³, un laminor blooming, o oţelărie Siemens-Martin la Hunedoara, o fabrică de ţevi la Roman, trei linii pentru laminarea tablei subţiri la Galaţi precum şi alte însemnate capacităţi de producţie.

— În industria constructoare de maşini, producţia creşte cu 80%.

— În industria chimică, producţia creşte de circa două ori, cu un ritm anual mediu de 19%. În cadrul acestei industrii, producţia de îngrăşăminte chimice a crescut în această perioadă de 5 ori, cea de produse sodice şi de acid sulfuric de peste 2 ori. În cadrul industriei chimice s-au construit şi sînt în curs de construcţie mari unităţi de producţie, care valorifică pe o treaptă superioară gazele naturale şi de rafinărie, sarea, stuful şi altele.

— În sectorul energetic, sarcinile trasate prin planul de electrificare a ţării au fost realizate şi depăşite, producţia de energie electrică fiind anul acesta foarte aproape de cifra de 7 miliarde kWh, prevăzută pentru anul 1960. Ca urmare a înzestrării ramurilor industriale cu mijloace tehnice moderne, consumul de energie pe muncitor industrial creşte de la 3 150 kWh în 1955, la circa 4 500 kWh în anul acesta.

— În industria petroliferă, producţia creşte anul acesta cu 21% faţă de anul 1955; o dată cu creşterea extracţiei de ţiţei s-au mărit şi capacităţile de preluerare ale acestuia prin construirea rafinăriilor noi de la Borzeşti şi Dărmăneşti şi au intrat în funcţiune noi instalaţii pentru producţia uleiurilor superioare la Teleajen, mărindu-se capacitatea de la 10 000 t în 1955, la 90 000 t în anul 1959.

— În ramurile industriei bunurilor de larg consum, producţia de zahăr a sporit cu 50%, cea de confecţii cu 23%, cea de încălţăminte cu peste 50%, iar cea de mobilă de peste două ori.

În paralel cu sporirea necontenită a producţiei, datorită introducerii tehnicii înaintate şi îmbunătăţirii continue a organizaţiei muncii şi ridicării calificării profesionale a muncitorilor şi tehnicienilor, a avut loc o continuă îmbunătăţire calitativă a activităţii industriale. Astfel, pe ansamblul industriei, productivitatea muncii a crescut în perioada 1955—1959 cu 31%, realizîndu-se un ritm mediu anual de creştere de peste 7%.

Dintre ramurile industriale, industria construcţiilor de maşini şi industria chimică au realizat indicele cel mai mare de creştere a productivităţii muncii — aproape 44% — între anii 1955 şi 1958, cu un ritm mediu anual de creştere de aproape 13%.

Creşterea rapidă a productivităţii muncii în ultimii ani pe ansamblul industriei a permis ca trei sferturi din creşterea producţiei industriale să fie obţinută pe seama ridicării acesteia.

Rezultate însemnate s-au obţinut în anii 1956—1959 şi în reducerea preţului de cost. Prin eforturile susţinute ale muncitorilor, tehnicienilor, inginerilor şi funcţionarilor s-a realizat în această perioadă pe ansamblul industriei republicane o reducere a preţului de cost cu 12%. Însumarea economiilor realizate an de an în perioada 1956—1959 reprezintă pe ansamblul economiei naţionale aproape 9,4 miliarde lei, din care în industria republicană 5,1 miliarde lei şi în construcţii şi montaj 1,3 miliarde lei.

Dezvoltarea producţiei industriale şi agricole, a transporturilor şi a construcţiilor, precum şi reducerea cheltuielilor materiale de producţie, au avut ca urmare sporirea venitului naţional. Aceasta a permis partidului să ia măsuri corespunzătoare în vederea creşterii bunăstării celor ce muncesc.

În raportul prezentat la şedinţa plenară a C.C. al P.M.R. din 13—14 iulie 1959, tovarăşul Gheorghe Gheorghiu-Dej arată că în anii de după congres, partidul şi guvernul au aplicat în mod sistematic o serie de măsuri pentru sporirea veniturilor oamenilor muncii. Acestea au dus la creşterea veniturilor băneşti ale oamenilor muncii provenite din salarii între anii 1955 şi 1958 cu peste 5,7 miliarde lei, la care se adaugă aproape 1,6 miliarde lei, ca urmare a alocaţiilor de stat pentru copii, şi aproape 1,1 miliarde lei prin mărirea pensiilor mici.

În afara sporului veniturilor directe, în această perioadă au fost sporite în mod substanţial şi veniturile indirecte care

se resimt în mod pozitiv în viața de toate zilele. Astfel, cheltuielile social-culturale ale statului au crescut de la 6,8 miliarde lei în 1955 la 11,3 miliarde lei în 1958. Pentru construcția de locuințe, statul a acordat în anii 1956—1958 fonduri în valoare de 2,7 miliarde lei, iar pentru anul 1959, fondurile planificate se ridică la un miliard lei.

Pe baza progreselor obținute în dezvoltarea economiei naționale în ultimul timp, plenara C.C. al P.M.R. din 13—14 iulie 1959 a hotărît o nouă creștere a salariului real al muncitorilor și, o dată cu aceasta, a câștigurilor tuturor oamenilor muncii. Prin aplicarea acestor măsuri, venitul salariaților și pensionarilor crește cu 4,7 miliarde lei pe an.

Salariile medii nominale ale muncitorilor, care au sporit în ultimii doi ani cu 18%, se majorează acum cu încă circa 10%.

Salariul mediu al maiștrilor, ținînd seamă de rolul acestora în organizarea producției și de pregătirea lor tehnică, crește cu 20%, iar salariile inginerilor, tehnicienilor și personalului administrativ din unitățile economice și bugetare urmează să fie majorate în medie cu 8%.

În urma acestei sporiri a salariilor, veniturile bănești ale tuturor categoriilor de salariați vor crește cu 2,9 miliarde lei anual, din care veniturile din salarii ale muncitorilor vor crește cu aproape 1,7 miliarde lei anual.

În paralel cu sporirea salariilor, s-a hotărît scutirea de impozite pentru salariile pînă la 500 lei lunar, reducerea impozitelor pentru salariile pînă la 1 500 lei lunar, ceea ce duce la o creștere a salariului real al muncitorilor, tehnicienilor și funcționarilor pe întregul an 1959 cu peste 30%, față de 1955. De asemenea, s-a hotărît reducerea prețurilor la 2 600 de articole. Prin aceste măsuri, sarcina trasată de Congresul al II-lea al partidului, cu privire la creșterea salariului real, se realizează și se depășește mai devreme cu un an de zile.

Pentru a asigura crearea de noi posibilități de creștere a nivelului de trai al oamenilor muncii, trebuie sporită necontenit productivitatea muncii, reducerea prețului de cost, precum și creșterea neîncetată a venitului național. În acest sens, plenara C.C. al P.M.R. din 13—14 iulie 1959 stabilește o serie de sarcini, care să ducă la întărirea măsurilor aprobate și la dezvoltarea în continuare a tuturor ramurilor economiei.

În raportul său, tovarășul Gheorghe Gheorghiu-Dej precizează că, ținînd seamă de marele efort pe care îl face economia națională prin aplicarea măsurilor privind îmbunătățirea nivelului de trai, trebuie să se ducă o largă acțiune pentru descoperirea și valorificarea rezervelor interne, pentru reducerea cheltuielilor de producție.

Pentru aceasta, în fiecare uzină, întreprindere sau secție de fabricație din sectorul chimie, colective formate din cei mai capabili muncitori, ingineri, tehnicieni și economiști, sprijiniți de cercul A.S.I.T. al întreprinderii, trebuie să studieze, la fiecare loc de muncă, toate posibilitățile pentru obținerea unei producții mai mari, mai ieftine și mai bune.

Urmînd exemplul inițiativelor luate de către muncitorii, tehnicienii și inginerii din întreprinderile industriei chimice sovietice, care au reușit să realizeze sporuri de capacități de producție cu investiții minime, oamenii muncii din industria noastră chimică, îndemnați de cercurile A.S.I.T. din unitățile respective, vor reuși să realizeze importante sporuri de producție. În acest scop, colectivele formate în cadrul secțiilor, uzinelor și combinatelor trebuie să întocmească, pe baza studiilor făcute, un program concret de măsuri, care să fie pus în dezbaterea largă a muncitorilor și tehnicienilor, și care, după îmbunătățirile aduse, să fie aplicat în producție.

Cercurile A.S.I.T. din întreprinderi trebuie să devină un puternic factor mobilizator în această acțiune; ele trebuie să ceară fiecărui membru A.S.I.T. să devină un luptător neobosit pentru introducerea tehnicii noi în producție, pentru mărirea indicilor de utilizare a utilajelor și instalațiilor, pentru îmbunătățirea calității produselor și pentru economii. Reducerea necontenită a prețului de cost, prin reducerea consumurilor specifice de materii prime, de combustibil, de energie electrică, de abur, apă etc., precum și introducerea pe scară tot mai largă a mecanizării și automatizării proceselor de producție, care în paralel cu reducerea efortului fizic permit și o uniformizare a calității producției, trebuie să constituie o preocupare permanentă pentru fiecare om al muncii din industria chimică. Cercurile și filialele A.S.I.T. trebuie să stimuleze mai mult decît pînă acum preocupările inginerilor și tehnicienilor pentru mecanizarea și automatizarea producției, pentru extinderea metodelor și tehnologiilor avansate, pentru continua dezvoltare a mișcării inovatorilor.

Întrucît introducerea tehnicii noi în producție, folosirea completă și economică a utilajelor și instalațiilor, precum și organizarea îmbunătățită a proceselor de fabricație depind în mare măsură de nivelul tehnic al muncitorilor și tehnicienilor, ridicarea calificării acestora la un înalt nivel tehnic devine din ce în ce mai mult o sarcină centrală a construcției economiei socialiste. În acest sens, cercurile A.S.I.T. din întreprinderi trebuie să-și intensifice preocupările, organizînd cercuri tehnice de specialitate, pentru muncitori, după specificul fiecărui loc de muncă în parte.

De asemenea, ele trebuie să sprijine și să extindă în și mai mare măsură mișcarea de inovații care constituie, de asemenea, o sursă importantă de economii. Secțiile de specialitate din cadrul Consiliului Central A.S.I.T. trebuie să se apropie tot mai mult de nevoile producției, sprijinind filialele și cercurile în rezolvarea problemelor privind introducerea tehnicii noi, în folosirea largă a rezervelor interne, în reducerea consumurilor specifice și în îmbunătățirea calității produselor.

Revistei de Chimie îi revine sarcina să sprijine întreaga acțiune de dezvoltare a sectorului chimie prin publicarea de articole legate de realizarea de noi procedee mai economice, de descoperire de noi rezerve și folosirea lor, de reducerea prețului de cost și de organizarea mai bună a producției.

Prin creșterea productivității muncii, prin îmbunătățirea continuă a calității produselor, prin reducerea prețului de cost și prin realizarea de economii suplimentare la investiții și la scurtarea timpului de punere în funcțiune a noilor unități, oamenii muncii din industria chimică, însuflețiți de hotărîrile plenarei C.C. al P.M.R. din 13—14 iulie 1959, vor contribui la dezvoltarea într-un ritm și mai accelerat a întregii economii naționale, care va permite crearea de noi posibilități de creștere a nivelului de trai.

CONTRIBUȚII LA CUNOAȘTEREA POLIMERIZATELOR CU REȚELE TRIDIMENSIONALE *)

Dr. Kurt Thinius și D. C. Günter Lommatzsch

Exigențele în ceea ce privește rezistența mecanică și termică a sticlei organice au crescut considerabil în ultimii zece ani. Din cauza dezvoltării rapide a aviației și, concomitent cu aceasta, a creșterii vitezelor de zbor prin întrebuințarea motoarelor cu reacție, folosirea polimetacrilatului de metil obișnuit a devenit aproape imposibilă. Pe de o parte, condițiile de rezistență mecanică sînt mai riguroase, din cauza înălțimilor mari de zbor, unde este necesară folosirea cabinelor de presiune, iar pe de altă parte, încălzirea materialelor de construcție este considerabil mărită. În consecință, se impune obținerea unui material care posedă atît o rezistență mecanică ridicată, cît și o rezistență termică corespunzătoare.

În afară de acestea, este necesară o rezistență mare la coroziunea cauzată de solicitarea mecanică (formarea fisurilor capilare). Transparența însă trebuie să rămînă neschimbată și polimerii trebuie să fie incolori.

Obținerea sticlelor organice cu proprietăți îmbunătățite este posibilă prin luarea următoarelor măsuri:

1. Folosirea compușilor cu momente de dipol ridicate, ca de exemplu esterul metilic al acidului α-clor-metilacrilic. Cu toate proprietățile excelente ale acestor polimeri, întrebuințarea lor întîmpină dificultăți serioase. Esterii acidului α-clor-acrilic sînt foarte toxici.

2. Obținerea rețelei spațiale cu ajutorul valențelor principale.

3. Orientarea moleculelor, prin etirare.

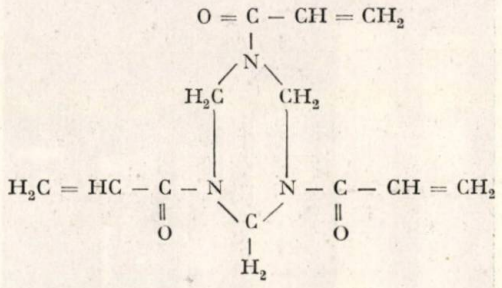
4. Obținerea polimerilor conținînd elemente anorganice în catena principală.

La Institutul pentru chimia și tehnologia maselor plastice s-a încercat îmbunătățirea calității polimetacrilaților și a polistirenului, prin formarea rețelelor tridimensionale cu ajutorul valențelor principale.

Despre efectul formării rețelelor spațiale tridimensionale asupra proprietăților polimerilor nu se cunosc multe amănunte din literatură. În majoritatea cazurilor se vorbește, în special, despre polimerii mai duri. Polimerii cu rețele spațiale tridimensionale din stiren-divinilbenzen au o importanță practică, fiind folosiți ca rășini schimbătoare de ioni. În S.U.A. se găsesc în comerț polistireni cu rețele spațiale tridimensionale folosiți în tehnica curenților de înaltă frecvență [1].

*) Institutul pentru chimia și tehnologia maselor plastice, Leipzig.

S-a utilizat ca agent de reticulare hexahidro-1,3,5-triacriloil-triazina:



Acest compus, denumit pe scurt triazină, se formează ușor din nitril acrilic și paraformaldehidă sau trioxin în soluție de acid acetic glacial. După o inițiere cu o cantitate mică de acid sulfuric, are loc o reacție puternic exotermă. La terminarea reacției, produsul apare sub formă de precipitat.

Hexahidro-1,3,5-triacriloil-triazina a fost obținută pentru prima dată de Wegler și Ballauf [2], precum și de Gradstein și Pollock [3]. Substanța se prezintă sub formă de cristale incolore lungi, aciculare, care se dizolvă cel mai ușor în apă și în metanol.

Este foarte interesant faptul că cele trei legături duble ale acestui compus prezintă o capacitate de polimerizare mărită. Mărirea tendinței de polimerizare este cauzată evident de acumularea perechilor libere de electroni, ceea ce determină o deplasare a electronilor π ai dublei legături.

Astfel, triazina se polimerizează deja la încălzire și, din acest motiv, nu are punct de topire. La temperatura de 160—170° C are loc o descompunere explozivă.

I. Polimerizarea în prezența hexahidro-1,3,5-triacriloil-triazinei

Polimerizarea în soluție apoasă, la 90° C, în prezența urmelor de H_2O_2 sau $K_2S_2O_8$ are loc violent, într-un interval de zece minute. Se degajă o mare cantitate de căldură și se formează un precipitat alb, voluminos.

După filtrare, se obține polimerul, sub formă de praf foarte ușor, care nu se mai umflă în solvenții uzuali.

Dată fiind capacitatea extrem de pronunțată de polimerizare a triazinei, ne-am așteptat la o tendință accentuată de formare a copolimerilor cu alți monomeri. În funcție de proporția derivatului trifuncțional, acești polimeri trebuie

să fie mai mult sau mai puțin ramificați, formîndu-se astfel rețele spațiale. Am întrebuințat ca monomer mai ales esterul metilic al acidului metacrilic și stirenul, dar și nitrilul acrilic și esterii superiori ai acidului acrilic și metacrilic.

Din păcate, solubilitatea triazinei în monomerii amintiți nu este prea mare. La 60° C se

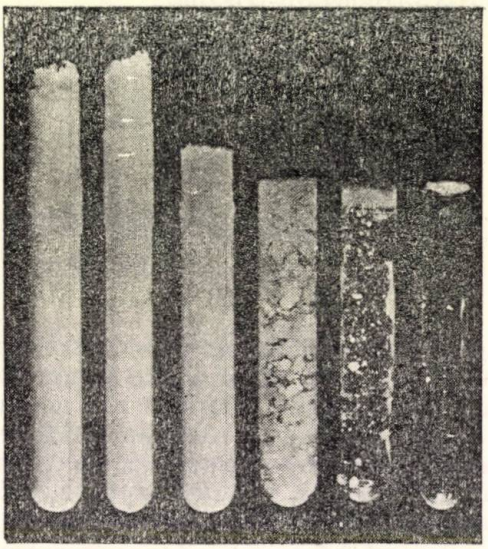


Fig. 1. Polimerizate neomogene din stiren și hexahidro-1,3,5-triacriloil-triazină la 70° C, cu un adaos de 0,025% peroxid de benzoil. De la stînga la dreapta: 2%, 1,5%, 1%, 0,75%, 0,5%, 0,4% hexahidro-1,3,5-triacriloil-triazină.

dizolvă în stiren, în proporție de 6% și în esterul metilic al acidului metacrilic, în proporție de 4%.

Chiar la primele încercări s-a putut observa că triazina exercită o influență mare asupra mersului polimerizării, determinînd o creștere a vitezei de polimerizare. De aceea, cantitatea de peroxid de benzoil folosit ca accelerator a trebuit să fie mult redusă. Aici s-a manifestat un fenomen care limita concentrația acceleratorului de polimerizare. În anumite condiții,

Tabela 1

CONDIȚIILE DE OBȚINERE A POLIMERILOR TRANSPARENȚI DE CALITATE SUPERIOARĂ

Triazină, %	Componentul de copolimerizare	Temperatura de polimerizare, °C	Concentrația peroxidului de benzoil, %
6	Stiren	70	0—0,025
4	Stiren	70	0,025
2	Stiren	70	0,1
1	Stiren	70	0,2
4	Metacrilat de metil	70	0—0,012
2	Metacrilat de metil	70	0—0,025
1	Metacrilat de metil	70	005

mai ales dacă polimerizarea este foarte lentă, se formează așa-numitele polimerizate neomogene, denumite în literatura anglo-saxonă „popcorn-polymers". Acești polimeri neomogeni sînt slabi și opaci. Formarea acestor polimeri este legată de o mărire apreciabilă a volumului, astfel încît greutatea specifică este de numai 0,3—0,4.

Polimerizarea durează în aceste condiții 6—10 ore. Folosirea triazinei la polimerizare aduce un avantaj hotărîtor. Nu se formează niciodată bule și se obțin, chiar la viteze de polimerizare foarte mari, totdeauna polimeri de calitate superioară.

Se pot obține ușor copolimeri din stiren și triazină sub formă de polimerizat în suspensie.

Încercarea se efectuează în modul următor: În 300 ml apă se dizolvă 0,3 g alcool polivinilic și 0,3 g stearat de sodiu. Se adaugă la această soluție, sub agitare puternică, o soluție de 0,5 g peroxid de benzoil, 4 g hexahidro-1,3,5-triacriloil-triazină în 100 g stiren. Temperatura este de 80—85° C și se ridică, după circa trei ore, la 80—95° C. Polimerizarea este terminată după 5—6 ore.

Prin sulfonarea polimerizatului în suspensie, se vor putea obține schimbători de ioni.

Dacă se examinează datele din tabela 1, se observă că concentrațiile peroxidului de benzoil sînt foarte diferite. Acest lucru se datorește influenței triazinei asupra vitezei de polimerizare. Noi am examinat mai amănunțit această influență și am urmărit desfășurarea polimerizării la diferite temperaturi prin măsurarea indicilor de refracție. Astfel, a fost posibilă determinarea accelerării. Relația între variația indicilor de refracție și a conversiei este liniară. Smith [4] a găsit pentru stiren următoarea relație:

$$\Delta c = 1{,}75 \times 10^3 \, \Delta n_D$$

în care:

Δc este concentrația polimerului în %, în greutate;

Δn_D — variația măsurată a indicelui de refracție.

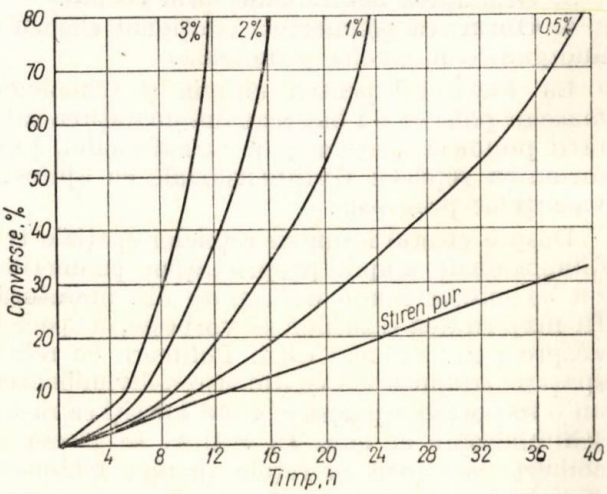


Fig. 2. Diagrama timp/conversie. Temperatura de polimerizare 60° C; 0,1% peroxid de benzoil.

Aceste curbe de conversie sînt caracteristice pentru copolimerizarea unui compus, care con-

ține mai multe duble legături. Reacția decurge la început staționar și diferă numai puțin de polimerizarea monomerului pur. În orice caz, și aici se poate observa o oarecare accelerare. Noi am stabilit că viteza perioadei staționare este direct proporțională cu concentrația hexahidro-1,3,5-triacriloil-triazinei.

Începînd de la un grad de conversie de 5—8% urmează o creștere rapidă a vitezei de polimerizare. Pentru a putea explica acest fapt ne vom opri mai mult asupra desfășurării polimerizării. Monomerii puri devin treptat mai vîscoși, formînd în final un lichid de consistență siropoasă. În această stare, care corespunde unei conversii de 20—25%, ei sînt încă fluizi, putînd fi turnați și devin cauciucoși abia la un grad mult mai mare de conversie. La un adaos de agent de reticulare, polimerizarea se desfășoară în alt mod. Pînă la un grad de conversie de 5—8% se formează încă polimeri liniari, solubili, ceea ce înseamnă că dintre cele trei duble legături ale agentului de reticulare, reacționează întîi numai una. Pînă la acest punct, viscozitatea specifică crește lent și liniar. La o conversie de 5—8% există un punct de gelifiere. Întreaga masă a polimerului formează un gel compact. Aici începe formarea rețelei spațiale tridimensionale și viscozitatea crește corespunzător. De asemenea, are loc o creștere rapidă a vitezei de polimerizare. La un adaos de 3% triazină, la 70° C, se obține o valoare de 12 ori mai mare decît cea din perioada inițială liniară. Accelerarea este cu atît mai mare, cu cît concentrația triazinei este mai ridicată și are loc cu atît mai tîrziu, cu cît concentrația agentului de reticulare este mai redusă. Creșterea rapidă a vitezei de polimerizare, cunoscută și sub denumirea de efect Trommsdorf, este determinată de două fenomene. Pe de o parte se produce o acumulare de poziții reactive, cauzată de începutul formării rețelei spațiale în urma reacției celorlalte duble legături. În această fază, monomerul poate să difuzeze încă destul de liber în gelul format și reacția de creștere are loc în același fel ca și la începutul procesului. Moleculele tridimensionale care cresc difuzează foarte greu. Avînd în vedere că ruperea lanțului este o reacție între două catene în creștere — această rupere este împiedicată dacă se neglijează reacția de transpoziție a difuziunii — cu rezultatul că numărul pozițiilor reactive va fi tot mai mare. În perioada de accelerare, ruperea lanțului nu mai are loc cu viteza reacției primare și astfel viteza totală crește.

Pînă în prezent, noi am obținut mai ales plăci, avînd grosimi de 2—15 mm, după metoda cunoscută de fabricare a polimetacrilatului de metil. Aceste plăci au fost tăiate cu fierăstrăul și s-au determinat proprietățile mecanice ale materialului. Obiectul cercetării a fost determinarea variației proprietăților polimerilor în funcție de mărirea gradului de reticulare.

II. Proprietăți termice

Comportarea polimerilor tridimensionali față de căldură diferă fundamental de comportarea produșilor liniari. Un polimerizat avînd rețea spațială tridimensională nu poate să fie moale sau elastic, din cauza interpătrunderii chimice a catenelor individuale, liniare. La încălzire, nu poate avea loc o deplasare a moleculelor individuale, condiție neapărat necesară pentru ca să se poată manifesta o deformare plastică. În

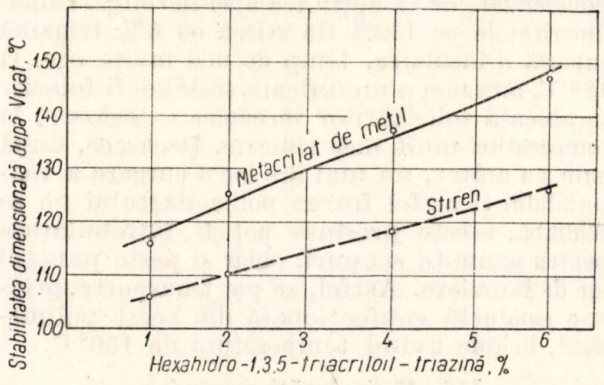


Fig. 3. Relația între stabilitatea termică și gradul de formare a rețelei spațiale tridimensionale.

cazul polimerizatelor tridimensionale, numai forțele intermoleculare care acționează între părțile rețelei spațiale devin tot mai mici, în comparație cu energia de mișcare termică a moleculelor, sub acțiunea căldurii. Într-un anumit interval de temperatură se produce o echilibrare a energiei, și deci o deformare. Astfel, plăcile pot fi încovoiate sau ondulate, fără nici o dificultate. Mărirea acestui punct de înmuiere depinde de gradul de reticulare. Cu cît rețeaua este mai compactă, cu atît mai multă energie este necesară pentru deplasarea componenților individuali ai rețelei. Astfel, stabilitatea termică crește prin formarea rețelei tridimensionale.

Relația între stabilitatea termică și concentrația agentului de reticulare este liniară. Stabilitatea dimensională a fost dată aici după Vicat.

O mărire a concentrației triazinei de 1% provoacă, la stiren, o creștere a stabilității dimensionale cu 4°C (divinil-benzenul, de exemplu, care mărește cu 3,3° C). La metacrilatul de metil, stabilitatea dimensională crește cu 10 °C/1% triazină. Valoarea de 146° C, care se atinge la un metacrilat tratat cu 4% triazină, este extraordinar de ridicată. Punctul de înmuiere efectiv, adică punctul la care polimerul poate fi ușor prelucrat, este situat între 120 și 150 °C, în funcție de adaosul de agent de reticulare. La o încălzire mai mare, înmuierea nu mai avansează.

Polimerizatele tridimensionale nu au un interval de topire. Chiar la temperaturi pînă la 280 °C materialul nu curge. Această comportare nu se schimbă nici sub acțiunea presiunii.

De aceea, metacrilatul nu poate fi injectat şi nici extrudat. La temperaturi de circa 300—350 °C are loc depolimerizarea.

Dată fiind stabilitatea dimensională şi termorigiditatea extrem de ridicată, copolimerii pot fi foarte bine prelucraţi mecanic, de exemplu la strung, cu fierăstrăul, cu freza etc.

În comparaţie cu materialele termoplastice, se poate lucra la strung cu avansuri foarte mari.

O altă proprietate foarte importantă bazată pe stabilitatea termică înaltă este rezistenţa polimerizatelor la acţiunea apei fierbinţi. Copolimerizatele pe bază de stiren cu 6% triazină suportă o încălzire, timp de mai multe ore, la 120 °C, fără nici o modificare, şi ele pot fi folosite în absenţa solicitărilor mecanice exterioare, la temperaturi mult mai ridicate. Deoarece, după cum s-a arătat, nu mai are loc o curgere a materialului şi astfel forma polimerizatului nu se schimbă, aceste produse pot fi întrebuinţate pentru anumite scopuri, chiar şi peste punctul lor de înmuiere. Astfel, se pot transporta, printr-o conductă confecţionată din acest polimerizat, lichide avînd temperatura de 150° C.

III. Proprietăţi mecanice

Variaţiile cele mai interesante ale proprietăţilor acestor polimeri se manifestă la examinarea relaţiei dintre proprietăţile mecanice şi gradul de reticulare. De aceea, s-au sintetizat copolimeri cu diferite proporţii de triazină şi s-au determinat proprietăţile mecanice cu ajutorul epruvetelor confecţionate din aceştia.

S-a constatat că la un grad mic de reticulare, valorile rezistenţei la şoc, la încovoiere şi

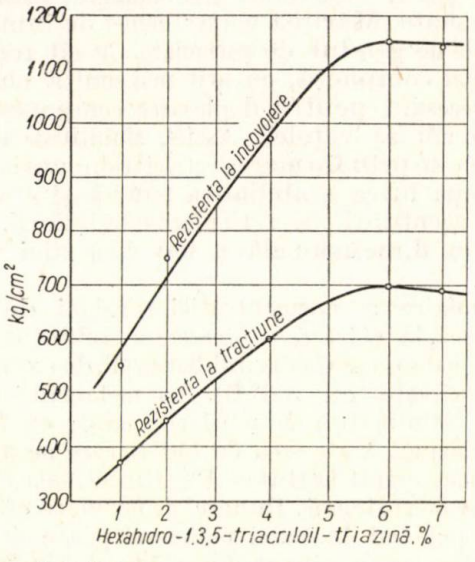


Fig. 4. Relaţia între proprietăţile mecanice şi gradul de formare a reţelei spaţiale la stiren.

la tracţiune sînt foarte slabe, mult mai slabe decît la polimerii liniari.

Cu creşterea progresivă a gradului de reticulare se îmbunătăţesc foarte mult şi proprietăţile mecanice, care ating un maximum la stiren la 5—6%. La o mărire în continuare a gradului de reticulare, contrar aşteptărilor noastre, nu mai are loc o îmbunătăţire a proprietăţilor

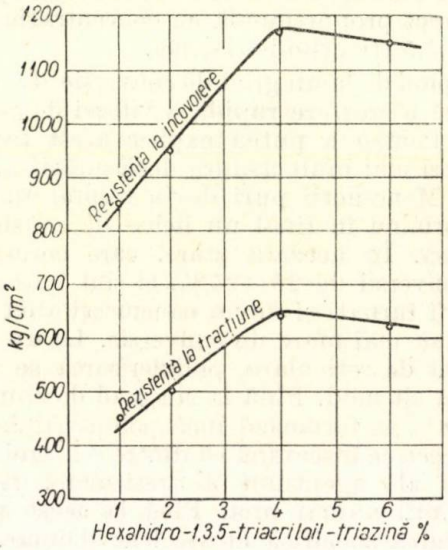


Fig. 5. Relaţia între proprietăţile mecanice şi gradul de formare a reţelei spaţiale la metacrilatul de metil.

mecanice. Valorile de aproximativ 1 200 kg/cm² pentru rezistenţa la încovoiere, 700 kg/cm² pentru rezistenţa la tracţiune şi 12 kg/cm² pentru rezistenţa la şoc nu pot fi mărite mai mult prin formarea reţelei spaţiale cu ajutorul triazinei. Noi am considerat la început că este vorba de o eroare experimentală, deoarece nu am reuşit să obţinem polimeri cu un conţinut de peste 6% triazină. S-a menţionat mai sus că la 60° C triazina se dizolvă numai în proporţie de 6% şi că mărirea concentraţiei acesteia ar duce inevitabil la creşterea temperaturii de polimerizare, astfel încît nu a fost posibilă obţinerea unor polimerizate ireproşabile. Apoi s-au adăugat la masa de reacţie cantităţi mici (10%) de nitril acrilic şi în acest sistem a reuşit copolimerizarea triazinei pînă la o proporţie de 8%. Astfel, s-a putut dovedi exact că proprietăţile nu pot fi îmbunătăţite peste valorile de mai sus.

La metacrilatul de metil, valorile maxime se ating la un conţinut de 4% în triazină. Aceasta se explică prin faptul că polimetacrilatul de metil are proprietăţi mai bune decît polistirenul. În consecinţă, micşorarea rezistenţelor mecanice la un grad redus de reticulare nu este prea mare, iar maximumul este atins la un grad mai scăzut de reticulare decît în cazul polistirenului.

Se pare că indicii de calitate arătaţi — 1 200 kg/cm² pentru rezistenţa la încovoiere şi 700 kg/cm² pentru rezistenţa la tracţiune — reprezintă, în general, valorile maxime care pot fi atinse. Moleculele individuale au ajuns atît de apropiate între ele, prin formarea reţelelor tridimensionale, încît o nouă mărire a gradului de

reticulare nu mai poate avea nici o influență asupra proprietăților mecanice.

Rețeaua spațială nu mai poate fi condensată mai mult, deoarece nu mai este nici un loc disponibil și moleculele „se ating". În cazul unor polimeri care posedă deja acești indici de calitate, nu se mai poate obține o îmbunătățire prin formarea rețelei spațiale. Este de menționat că, de exemplu, prin formarea rețelei spațiale tridimensionale cu ajutorul divinilbenzenului nu are loc o îmbunătățire a proprietăților mecanice și valorile rămîn totdeauna nesatisfăcătoare cu toată mărirea concentrației divinil-benzenului. Presupunem că mărirea rezistenței mecanice la formarea rețelelor tridimensionale cu ajutorul triazinei se datorește faptului că cele trei duble legături sînt simetric așezate și astfel, rețeaua spațială poate avea o configurație foarte regulată.

Duritatea superficială este considerată de obicei ca o proprietate mecanică. Acest aspect nu a fost încă tratat, fiindcă duritatea superficială variază într-un alt mod decît în cazul rezistenței la încovoiere. Aici nu are loc o micșorare a proprietăților mecanice la un grad mai redus de reticulare, ci duritatea superficială, ca și stabilitatea termică, cresc liniar, cu creșterea gradului de reticulare. Nu se poate observa o valoare maximă. La o comparare recapitulativă a valorilor polistirenului — polistirenului cu rețea spațială tridimensională a polimetacrilatului de metil — se poate observa că proprietățile polistirenului denumit de noi TWL sînt în anumite privințe mai bune, și anume în ceea ce privește stabilitatea termică și duritatea superficială. În ce privește rezistențele mecanice, acestea sînt la fel de bune ca la metacrilatul de metil.

Tabela 2
PROPRIETĂȚILE POLIMERILOR

	Polistiren	Polistiren TWL	Polimetacrilat
Vicat T °C	90	126	108—112
Rezistența la încovoiere kg/cm²	1 000	1 200	1 100
Rezistența la tracțiune kg/cm²	450	700	700
Rezistența la lovire cm kg/cm²	18	12	12
Rezistența la compresiune kg/cm²	1 000	1 200	1 200
Duritatea superficială kg/cm² 10 s	1 500	2 150	1 750
60 s	1 300	2 000	1 600

În consecință, se poate obține sticlă organică pe bază de polistiren. Raportul de prețuri între polistiren și metacrilatul de metil este de 1 : 4.

Proprietățile dielectrice sînt satisfăcătoare, numai factorul de pierdere dielectrică este mai slab decît al polistirenului. Valoarea lui tg δ este de $70 \cdot 10^{-4}$.

Polistirenul cu rețea tridimensională este insolubil, însă se umflă în solvenți buni. El rezistă perfect la acțiunea benzinei și a uleiurilor de motoare și rezistența la fisurare capilară este mult îmbunătățită.

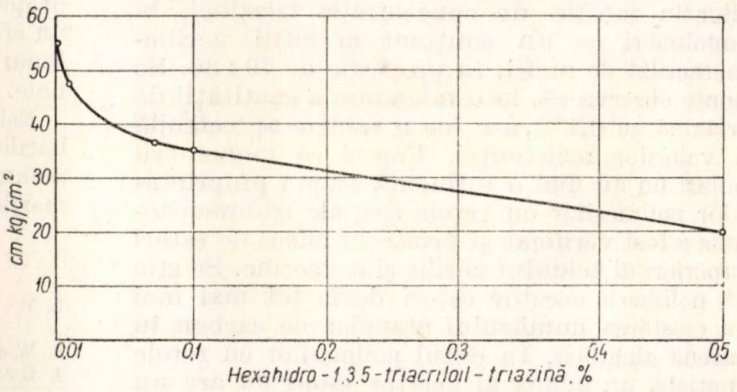


Fig. 6. Relația între rezistența la șoc și gradul de formare a rețelei spațiale la copolimeri din nitril acrilic și metacrilat de metil, în proporție de 70 : 30.

Proprietățile mecanice ale polimerilor cu rețele spațiale tridimensionale pot fi încă îmbunătățite. Înainte de toate, rezistența la șoc este prea redusă. Este cunoscut că, de exemplu, nitrilul acrilic folosit drept component de copolimerizare dă un material mai rezistent. De exemplu, un adaos de 30 % nitril acrilic la stiren determină o îmbunătățire a indicilor de calitate, în sensul că rezistența lor la încovoiere și la tracțiune crește puțin, iar stabilitatea dimensională și rezistența la șoc cresc mult. O îmbunătățire a indicilor de calitate la copolimerii din metacrilat de metil și nitril acrilic are loc, practic, numai la un adaos de cel puțin 50 % nitril acrilic [5]. Acești produși, ca de exemplu Plexidurul, au o rezistență la șoc de 50 kg/cm². Tenacitatea remarcabilă a acestor copolimeri se datorește momentului de dipol ridicat al grupei nitrilice și forțelor intermoleculare puternice, provocate de acesta. Noi am examinat posibilitatea îmbunătățirii tenacității polimerilor cu rețele spațiale tridimensionale, prin introducerea nitrilului acrilic în molecula lor. S-a constatat, atît la stiren, cît și la metacrilatul de metil, că comportarea și proprietățile polimerizatelor depind exclusiv de agentul de reticulare, respectiv de gradul de formare a rețelei spațiale și că influența nitrilului acrilic nu se manifestă în mod concret. Adăugarea unui component, care schimbă proprietățile polimerului în mod fundamental, din cauza valențelor secundare, nu are nici o influență asupra polimerilor cu rețele spațiale tridimensionale. Forțele valențelor secundare nu au nici un efect în raport cu forțele valențelor principale determinate de apariția rețelei

spațiale. În practică s-a observat că indicii de calitate ai polistirenului sau ai metacrilatului nu depind de cantitatea de nitril acrilic adăugat, ci numai de concentrațiile mari ale triazinei. Noi am stabilit cantitatea necesară de triazină pentru îngrădirea influenței forțelor valențelor secundare.

Figura 6 arată rezistența la șoc a polimerilor în funcție de concentrația triazinei, la copolimeri cu un conținut în nitril acrilic-metacrilat de metil, în proporție de 70 : 30. Se poate observa că, la o micșorare a cantității de triazină cu 0,1%, are loc o scădere apreciabilă a valorilor rezistenței. Faptul că monomerii polari nu au nici o influență asupra proprietăților polimerilor cu rețele spațiale tridimensionale a fost verificat și printr-un adaos de esteri superiori ai acidului acrilic și metacrilic. Se știe că polimerii acestor esteri devin tot mai moi cu creșterea numărului atomilor de carbon în catena alchilică. În cazul polimerilor cu rețele spațiale, un adaos al acestor esteri nu are un efect deosebit. Abia începînd cu o concentrație de 50% esteri superiori, punctul de înmuiere scade lent, proprietățile mecanice rămînînd însă neschimbate.

Lucrările efectuate reprezintă o contribuție importantă în problema relației dintre proprietățile și structura polimerilor. Ele au dovedit că, prin formarea rețelelor spațiale tridimensionale, proprietățile polimerilor mai moi pot fi îmbunătățite, însă la polimerii care au deja proprietăți bune, nu se mai poate observa nici un efect. Stabilitatea termică și duritatea cresc liniar cu gradul de formare a rețelei tridimensionale.

Este, de asemenea, important faptul că schimbările survenite în polimeri datorită valențelor secundare nu au nici o influență în cazul polimerilor cu rețele spațiale tridimensionale.

BIBLIOGRAFIE

1. Mertens și Kannebly, Kunststoffe, *47*, 1957, p. 530.
2. Wegler și Ballauf, Chem. Ber., 1948, p. 530.
3. Gradstein și Pollock, J. Amer. Chem. Soc., *70*, 1948, p. 3079.
4. Smith J., J. Amer. Chem. Soc., *68*, 1946, p. 2059.
5. Tessmar, Kunststoffe, *43*, 1953, p. 496.

REZISTENȚA INTERFACIALĂ ȘI MECANISMUL TRANSPORTULUI DE MATERIE DINTRE O FAZĂ CONTINUĂ ȘI O ALTA DISPERSATĂ ÎN EA

E. Ruckenstein

Rezultate experimentale privind extracția sau distilarea, obținute într-o serie de lucrări recente [1—6], arată că prezența substanțelor capilar-active introduce o rezistență suplimentară la transportul de materie dintre faza continuă și picăturile sau bulele dispersate în ea, rezistență căreia i s-a dat denumirea de rezistență interfacială. Pentru explicarea calitativă a acestui fenomen au fost folosite două puncte de vedere. Unul dintre aceste puncte de vedere presupune că moleculele de substanțe capilar-active adsorbite pe interfață modifică condițiile hidrodinamice în vecinătatea interfeței. Celălalt punct de vedere exclude pe primul și consideră că moleculele de substanță capilar-activă adsorbite pe interfață introduc o „barieră" și deci o rezistență suplimentară la transportul de materie. Numele de rezistență interfacială dat acestui fenomen este legat de această din urmă teorie. În această notă vor fi aduse argumente în sprijinul faptului că substanțele capilar-active adsorbite pe interfață modifică condițiile hidrodinamice în vecinătatea interfeței și constituie în același timp o „barieră" care influențează procesul de „evaporare" între cele două faze. Scopul principal al lucrării este însă să analizeze din punct de vedere cantitativ această problemă, și anume să stabilească o ecuație aproximativă pentru coeficientul de transport de materie în faza continuă, în care să apară un parametru care ține seama de modificările hidrodinamice provocate de prezența la interfață a substanțelor capilar-active. Vom examina, la început, această din urmă problemă.

Stabilirea unei ecuații pentru coeficientul de transport de materie în faza continuă

Rezultate experimentale au arătat că viteza bulelor de aer în apa obișnuită poate fi calculată cu ajutorul expresiilor valabile pentru sfere solide, pînă la numere Reynolds de circa 300 [7]*). Levici indică chiar o valoare și mai mare, circa 1600, pentru această limită superioară a numărului lui Reynolds [8]. Această comportare a bulelor de aer a fost explicată [9] prin adsorbția pe interfață a urmelor de substanțe capilar-active prezente în apa obișnuită. Prin urmare, adsorbția substanțelor capilar-active pe interfață poate face ca interfața să se comporte ca o suprafață solidă. Lucrul acesta se datorește structurii mai rigide pe care o capătă interfața în urma adsorbției mole-

*) Peste această valoare a numărului lui Reynolds bula începe să se deformeze; din acest motiv rezistența la înaintare crește și viteza ei devine mai mică decît a unei sfere solide.

culelor de substanță capilar-activă. La o suprafață solidă componenta tangențială a vitezei în raport cu centrul sferei este egală cu zero.

Dacă apa nu conține substanțe capilar-active, interfața se comportă ca o interfață „fluidă" la care componenta tangențială a vitezei în raport cu centrul bulei este diferită de zero. Pentru numere Reynolds suficient de mari, distribuția de viteze poate fi aproximată, în acest caz, chiar în vecinătatea suprafeței bulei, de distribuția de viteze într-un fluid ideal, distribuție care conduce la o valoare diferită de zero pentru valoarea la interfață a componentei tangențiale a vitezei [8]*). Aceste observații sugerează folosirea componentei tangențiale a vitezei*) drept parametru care să caracterizeze „natura" interfeței. În cele ce urmează vom soluționa problema pe care ne-am pus-o pe o cale extrem de aproximativă, cale care constituie o extensiune a așa-numitei teorii a penetrării [10, 11]. În teoria penetrării se consideră că un element de lichid vine în contact cu bula la punctul de stagnare superior, alunecă pe suprafața bulei ca o „particulă" solidă și se desprinde de bulă la punctul diametral opus. Dacă t reprezintă timpul măsurat din momentul în care elementul de fluid considerat ajunge în contact cu bula, y distanța la suprafața bulei și c concentrația molară a componentului care ne interesează, atunci în acest element de lichid

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\frac{\partial^2 c}{\partial y^2}, \qquad (1)$$

D fiind coeficientul de difuziune al componentului respectiv. Considerînd că timpul τ cît elementul de lichid rămîne în contact cu bula este suficient de scurt pentru ca adîncimea de pătrundere prin difuziune să fie mai mică decît grosimea elementului de lichid, putem aproxima distribuția de concentrații în elementul de fluid prin distribuția de concentrații într-un mediu semiinfinit. Cu alte cuvinte, putem aproxima distribuția de concentrații în elementul de lichid soluționînd ecuația (1) pentru condițiile inițială și la limită

$$\begin{aligned} c &= C \text{ pentru } t = 0 \\ c &= C_i \text{ pentru } y = 0. \end{aligned} \qquad (2)$$

Soluția ecuației (1) pentru condițiile inițială și la limită (2) este:

$$\frac{c - C_i}{C - C_i} = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^{\frac{y}{2\sqrt{Dt}}} e^{-\mu^2}\, d\mu. \qquad (3)$$

Transportul de materie N (exprimat în moli/m²h) este dat de expresia

$$N = -D\left(\frac{\partial c}{\partial y}\right)_{y=0} = \left(\frac{D}{\pi t}\right)^{1/2}(C_i - C). \qquad (4)$$

*) În cazul nostru reamintim că este vorba despre componenta tangențială a vitezei în raport cu centrul bulei.

Valoarea medie $\overline{N}$ a lui N pe timpul τ cît elementul de fluid rămîne în contact cu bula (sau picătura) este dată de expresia

$$\overline{N} = \frac{1}{\tau}\int_0^{\tau} N\,dt = \left(\frac{4}{\pi}\right)^{1/2}\left(\frac{D}{\tau}\right)^{1/2}(C_i - C). \qquad (5)$$

Deci pentru coeficientul de transport de materie $\overline{k}$, definit prin ecuația

$$\overline{N} = \overline{k}\,(C_i - C), \qquad (6)$$

se obține

$$\overline{k} = \left(\frac{4}{\pi}\right)^{1/2}\left(\frac{D}{\tau}\right)^{1/2}. \qquad (7)$$

Avînd în vedere faptul că spațiul parcurs de bulă în timpul τ este scurt, putem considera $\overline{k}$ o mărime cvasi-locală.

Pentru timpul τ se folosește expresia [10]

$$\tau = \frac{d}{U},$$

d fiind diametrul bulei și U viteza ei.

Prin urmare,

$$\overline{k} = \left(\frac{4}{\pi}\right)^{1/2}\left(\frac{DU}{d}\right)^{1/2}. \qquad (8)$$

Trebuie subliniat faptul că același rezultat se obține pentru numere Reynolds suficient de mari și cu ajutorul unei metode de calcul „exacte" [8] (vezi și [12]), ceea ce justifică, este drept numai parțial, procedeul aproximativ descris mai sus.

Remarcăm faptul că ecuația de transport de materie (1) reprezintă o ecuație de transport într-un fluid ideal, care curge în lungul unui perete plan și că ecuația (8) care dă expresia coeficientului de transport dintre faza continuă și suprafața bulelor sau picăturilor a fost obținută pornind de la ecuații valabile în cazul unui fluid ideal care curge în lungul unei plăci. Problema care face obiectul acestei note va fi soluționată pe o cale analogă. Cu alte cuvinte vom porni de la ecuații valabile în cazul unui fluid ipotetic, fluid care îndeplinește condițiile menționate mai jos, și care curge în lungul unei plăci. Acest fluid ipotetic are viteza la infinit egală cu U și viteza la suprafața solidă egală cu u_0 ($u_0 \sin \theta$ reprezintă componenta tangențială a vitezei lichidului la interfața lichid-bulă atunci cînd se consideră bula fixă și că lichidul curge peste ea, θ fiind unghiul măsurat pe bulă de la punctul de stagnare superior).

O metodă de calcul similară aceleia folosite de Potter [13] într-o problemă analogă conduce, pentru coeficientul de transport de materie k în fluidul nostru ipotetic, atunci cînd curge în lungul unei plăci, la distanța x de origine, la expresia

$$\frac{kx}{D} = \frac{1}{\sigma}\left(\frac{74 + 115\,\frac{u_0}{U}}{630}\right)^{1/2}\left(\frac{Ux}{\nu}\right)^{1/2}, \qquad (9)$$

în care ν este viscozitatea cinematică, iar σ este dat de ecuația

$$\frac{630\,\sigma^2}{74 + 115\,\frac{u_0}{U}}\left\{\frac{3}{10}\,\frac{u_0}{U} + \left(1 - \frac{u_0}{U}\right)\left[\frac{2}{15}\,\sigma - \frac{3}{140}\,\sigma^3 + \frac{1}{180}\,\sigma^4\right]\right\} = \frac{D}{\nu} \equiv \mathrm{Pr}'^{-1}. \quad (10)$$

Valoarea medie a coeficientului de transport de materie pe distanța x_0 este dată de expresia

$$\frac{\overline{k}x_0}{D} = \frac{2}{\sigma}\left(\frac{74 + 115\,\frac{u_0}{U}}{630}\right)^{1/2}\left(\frac{Ux_0}{\nu}\right)^{1/2}. \quad (11)$$

Pentru stabilirea ecuației (8), am înlocuit în ecuația (7) pe τ cu $\frac{d}{U}$ ceea ce sugerează ca în cazul examinat în prezenta lucrare să înlocuim, pentru a obține o expresie pentru coeficientul de transport de materie dintre faza continuă și suprafața bulei sau picăturii, pe x_0 cu d.

Prin urmare,

$$\frac{\overline{k}d}{D} = \frac{2}{\sigma}\left(\frac{74 + 115\,\frac{u_0}{U}}{630}\right)^{1/2}\left(\frac{Ud}{\nu}\right)^{1/2}. \quad (12)$$

Remarcăm că în sprijinul ecuației noastre (12), dedusă în prezenta notă pe baza unor considerente de analogie, se poate aduce argumentul că pentru cazurile extreme $\frac{u_0}{U} = 1$ (frontieră „fluidă") și $\frac{u_0}{U} = 0$ (frontieră care se comportă ca o frontieră solidă) se obțin ecuații apropiate de cele stabilite prin metode de calcul mai exacte. (Faptul că pentru o frontieră „fluidă" $\frac{u_0}{U} = 1$ este o consecință a modelului discutat mai sus*).

Într-adevăr, pentru $\frac{u_0}{U} = 1$, ecuația (12) conduce la ecuația

$$\frac{\overline{k}d}{D} = 1{,}1\left(\frac{dU}{\nu}\right)^{1/2}\left(\frac{\nu}{D}\right)^{1/2}, \quad (13)$$

care coincide practic cu ecuația (14), valabilă pentru o frontieră „fluidă" pentru numere Reynolds $\mathrm{Re} \gg 1$.

$$\frac{\overline{k}d}{D} = 1{,}13\left(\frac{dU}{D}\right)^{1/2}. \quad (14)$$

Ultima ecuație a fost stabilită pe baza unor considerații mai riguroase decît ecuația (13)

*) În cazul curgerii unui fluid ideal pe o placă $\frac{u_0}{U} = 1$. În cazul mai apropiat, în cazul nostru, de realitate a unui fluid ideal care curge peste o bulă

$$\frac{u_0}{U} = \frac{3}{2}.$$

Folosirea în cazul unei frontiere fluide a valorii 3/2 în locul lui 1 nu modifică prea mult ecuația (13).

Pentru $u_0 = 0$, ecuația (12) devine

$$\frac{\overline{k}d}{D} = 0{,}69\left(\frac{dU}{\nu}\right)^{1/2}\mathrm{Pr}'^{1/3}. \quad (15)$$

Această ecuație conduce la rezultate apropiate de cele date de ecuația [14]

$$\frac{\overline{k}d}{D} = 0{,}8\left(\frac{dU}{\nu}\right)^{1/2}\mathrm{Pr}'^{1/3}, \quad (16)$$

dedusă pentru sfere solide pe baza unor considerente mai puțin aproximative. Rezultatele experimentale din [14] arată că ecuația (16) este în bună concordanță cu experiența.

Este deci plauzibil ca ecuația (12), deși dedusă pe baza unor considerente extrem de aproximative, să nu dea rezultate prea diferite de o ecuație dedusă pe o cale mai riguroasă. Subliniem faptul că ecuația noastră este valabilă pentru numere Reynolds destul de mari, pentru că, după cum se știe, cele două formule cu caracter extrem sînt, de asemenea, valabile numai în aceste condiții. Deosebirea care există între ecuațiile (15) și (16) poate fi explicată, printre altele, prin aceea că în stabilirea ecuației (15) nu s-a ținut seama de faptul că dincolo de punctele de desprindere ale lichidului de bulă, puncte situate în partea inferioară a bulei cu atît mai aproape de punctul de stagnare inferior cu cît interfața are o comportare mai apropiată de aceea a unei „interfețe fluide", nu mai este valabilă o ecuație de tipul ecuației (9). Remarcăm că A x e l r u d [14] aproximează în calculul său coeficientul de transport de materie în „zona moartă" din partea opusă direcției de înaintare a sferei solide prin valoarea pe care o are în punctele de desprindere și că o aproximație similară în cazul nostru ar apropia valorile date de ecuația (15) de cele date de ecuația (16).

Stabilirea unei expresii pentru raportul $\frac{u_0}{U}$ este o problemă dificilă, nerezolvată pînă în prezent pentru $\mathrm{Re} \gg 1$. Pentru $\mathrm{Re} < 1$ a putut fi stabilită următoarea expresie pentru acest raport [8]

$$\frac{u_0}{U} = \frac{1}{2}\,\frac{\mu}{\mu + \mu' + \gamma_1}, \quad (17)$$

μ fiind viscozitatea dinamică a fazei continue, μ' — viscozitatea dinamică a fazei dispersate, iar γ_1 — o mărime dată de ecuația

$$\gamma_1 = \frac{2}{3}\,\frac{\Gamma_0^2 RT}{\alpha\,\frac{d}{2}\,c_0}\,\frac{\partial c_0}{\partial \Gamma_0}. \quad (18)$$

În ecuația (18) Γ_0 reprezintă numărul de moli de substanță capilar-activă adsorbită pe unitatea de suprafață la echilibru termodinamic, c_0 — concentrația molară a substanței capilar-active în faza continuă, T — temperatura (°K), R — constanta universală a gazelor. Mărimea α este definită prin ecuația

$$\alpha = \frac{\partial P}{\partial \Gamma} - \frac{\partial Q}{\partial \Gamma}, \qquad (19)$$

în care P reprezintă numărul de moli de substanță capilar-activă desorbită de pe unitatea de suprafață (de interfață) în unitatea de timp și Q — numărul de moli de substanță capilar-activă adsorbită pe unitatea de suprafață în unitatea de timp, iar Γ — concentrația molară pe unitatea de suprafață de interfață a substanței capilar active.

În deducerea ecuației lui Langmuir pentru adsorbție, se consideră că

$$P = \alpha_0 \Gamma \quad \text{și} \quad Q = \beta_0 c_0 \left(1 - \frac{\Gamma}{\Gamma_\infty}\right), \qquad (20)$$

α_0 și β_0 fiind constante și Γ_∞ reprezentînd numărul de moli care acoperă întreaga unitate de suprafață, formînd un strat monomolecular. La echilibru termodinamic avem

$$c_0 = \frac{\alpha_0}{\beta_0} \frac{\Gamma_0}{1 - \frac{\Gamma_0}{\Gamma_\infty}}. \qquad (21)$$

Folosind ecuațiile (20) și (21), se obține

$$\alpha = \frac{\alpha_0}{1 - \frac{\Gamma_0}{\Gamma_\infty}}$$

și

$$\frac{\partial c_0}{\partial \Gamma_0} = \frac{\alpha_0}{\beta_0} \frac{1}{\left(1 - \frac{\Gamma_0}{\Gamma_\infty}\right)^2}.$$

Deci

$$\gamma_1 = \frac{2}{3} \frac{RT}{\beta_0 \frac{d}{2}} \frac{\left(\frac{\beta_0}{\alpha_0}\right)^2 c_0}{1 + \frac{\beta_0}{\alpha_0} \frac{c_0}{\Gamma_\infty}}. \qquad (22)$$

Faptul că în ecuațiile de mai sus apare concentrația c_0 din masa lichidului, implică presupunerea că difuziunea substanței capilar-active către interfață are loc mult mai rapid decît procesul de adsorbție-desorbție de la interfață. Deși ecuația (7) este valabilă pentru Re < 1, noi o vom folosi în prezenta lucrare pentru a trage unele concluzii calitative în legătură cu transportul de materie la numere Reynolds $\geqslant 1$.

Comentarii în legătură cu ecuația stabilită pentru coeficientul de transport de materie

Deoarece ordinul de mărime al raportului $\frac{\nu}{D}$ într-un lichid este de circa 10^3, rezultă că $Pr'^{1/2} = 33$ și $Pr'^{1/3} = 10$; deci numărul lui Prandtl face ca în cazul unei interfețe care se comportă ca o frontieră „fluidă" coeficientul de transport de materie să fie de circa trei ori mai mare decît în cazul unei interfețe care se comportă ca o frontieră solidă. În afară de numărul lui Prandtl, influențează coeficientul de transport, pentru o bulă de rază dată, și viteza U a bulei, care pentru bule sferice este cu atît mai mare cu cît comportarea interfeței este mai apropiată de aceea a unei frontiere „fluide". Faptul că transportul de materie scade cînd se introduc substanțe capilar-active poate fi explicat prin aceea că, datorită adsorbției acestor substanțe pe interfață, interfața capătă o comportare intermediară între comportarea unei frontiere lichide și a uneia solide. Dacă cantitatea de substanță capilar-activă adsorbită este destul de mare pentru ca $\gamma_1 \gg \mu + \mu'$, interfața se comportă (în cazul Re < 1) ca o frontieră solidă. Și în cazul nostru este de bănuit că interfața se comportă ca o frontieră solidă dacă cantitatea de substanță capilar-activă adsorbită pe interfață este suficient de mare. Deoarece γ_1 nu depinde de tensiunea superficială, înseamnă că nici coeficientul de transport de materie nu depinde de tensiunea superficială. O astfel de concluzie a fost trasă pe cale experimentală și de G a r n e r și H a l e [15] care au arătat că nu există nici un paralelism între rezistența interfacială și tensiunea superficială.

Procesul de „vaporizare" prin interfață

Numărul de moli transportați prin interfață pe unitatea de suprafață în unitatea de timp este dat de expresia

$$\bar{N} = \bar{k}(C_i - C) = \bar{k}_1 (n - n_i), \qquad (23)$$

n fiind concentrația medie a componentului interesant în picătură sau bulă, n_i — concentrația aceluiași component la interfață și $\bar{k}_1$ — coeficientul de transport de materie în faza dispersată.

Dacă notăm cu C^* și C_i^* concentrațiile molare ale componentului interesant în lichide ipotetice în echilibru termodinamic cu faze dispersate de concentrație n, respectiv n_i, și punem

$$n = H^{-1} C^* \text{ și } n_i = H^{-1} C_i^*,$$

H fiind o constantă de echilibru, ecuațiile (23) se scriu

$$\bar{N} = \frac{C^* - C + (C_i - C_i^*)}{\frac{1}{\bar{k}} + \frac{H}{\bar{k}_1}}. \qquad (24)$$

Dacă considerăm că diferența dintre „vaporizările" la interfață în cele două direcții (diferență egală cu $\bar{N}$) este proporțională cu $C_i^* - C_i$ și notăm cu β factorul de proporționalitate, atunci

$$\bar{N} = \frac{C^* - C}{\frac{1}{\bar{k}} + \frac{H}{\bar{k}_1} + \frac{1}{\beta}} \cdot \qquad (25)$$

O ecuație de aceeași formă a fost stabilită de autor într-un mod mai amănunțit și într-o lucrare precedentă [16].

Raportul $\frac{1}{\beta}$ reprezintă o rezistență interfacială.

Acest raport influențează valoarea lui $\bar{N}$ numai dacă nu este neglijabil în comparație cu $\frac{1}{\bar{k}} + \frac{H}{\bar{k}_1}$.

În mod obișnuit se consideră că la interfață este realizat echilibrul termodinamic, ipoteză care conduce la același rezultat cu acela obținut atunci cînd $\frac{1}{\beta} \ll \frac{1}{\bar{k}} + \frac{H}{\bar{k}_1}$.

Ipoteza că la interfață este realizat echilibrul termodinamic a fost verificată pe cale experimentală într-o serie de lucrări dintre care citâm lucrarea lui Cullen și Davidson [17], privind absorbția CO_2 în apă.

Valoarea lui β este influențată de prezența substanțelor capilar-active, și anume scade în prezența lor, din pricina coeficientului de acomodare care este firesc să scadă. Dacă această micșorare a lui β este suficient de mare, este în principiu posibil ca $\frac{1}{\beta}$ să nu mai fie neglijabil în comparație cu $\frac{1}{\bar{k}} + \frac{H}{\bar{k}_1}$. Nu putem deocamdată preciza dacă astfel de condiții sînt realizate experimental (excludem cazul presiunilor joase cînd $\frac{1}{\beta}$ nu este neglijabil în comparație cu $\frac{1}{\bar{k}} + \frac{H}{\bar{k}_1}$).

Concluzia practică care se degajă din prezenta lucrare este că în proiectarea instalațiilor de absorbție, extracție sau distilare trebuie să ținem seama de prezența „impurităților capilar-active", acestea din urmă afectînd puternic valoarea coeficienților de transport de materie în fazele lichide.

Institutul Politehnic București

BIBLIOGRAFIE

1. Lindland K. P. și Terjesen S. G., Chem. Engng. Science *5*, 1, 1956.
2. Boye-Cristensen G. și Terjesen S. G., Chem. Engng. Science, *7*, 222, 1958.
3. West F. B., Robinson P. A., Morgenthaler A. C., Beck T. R. și Mc. Gregor D.K., Ind. Eng. Chem., *43*, 234, 1951.
4. West F. B., Herman A. I., Chong A. T. și Thomas L. E. K., Ind. Eng. Chem., *44*, 625, 1952.
5. Garner F. H. și Skelland A. H. P., Chem. Engng. Science, *4*, 149, 1955.
6. Hutchinson E., J. Phys. Chem., *52*, 897, 1948 (citat în [2]).
7. Hartunian R. A. și Sears W. R., J. Fluid Mechanics, *3*, 27, 1957.
8. Levici V. G., Fizico-himisceskaia gidrodinamica, Izd. Acad. Nauk S.S.S.R., Moscova 1952.
9. Gorodetzkaia A. V., Jurnal Fiziceskoi Himii, *23*, 71, 1949.
10. Higbie R., Am. Inst. Chem. Eng., *31*, 365, 1935.
11. Ruckenstein E., Studii și Cercetări de Energetică, *8*, 13, 1958.
12. Ruckenstein E., Chem. Engng. Science, 1959 *10*, 22, 1959.
13. Potter O. E., Chem. Engng. Science, *6*, 170, 1957.
14. Axelrud G. A., Jurnal Fiziceskoi Himii, *27*, 1446, 1953.
15. Garner F. H. și Hale A. R., Chem. Engng. Science, *2*, 157, 1953 (citat în [2]).
16. Ruckenstein E., Procese bazate pe difuziune, secțiune în Manualul Inginerului Chimist, vol. 4, Editura Tehnică București, 1954.
17. Cullen E. I. și Davidson I. F., Trans. Faraday Soc., *53*, 113, 1957.

CIMENTURI SPECIALE CALCO-BARICE

Al. Braniski și T. Ionescu

Înlocuind parțial oxidul de calciu din cimenturile silicatice și din cimenturile aluminoase obișnuite (ambele cu conținut redus de oxid de fier) cu oxid de bariu, se obțin două tipuri noi de cimenturi, care fac parte din categoria cimenturilor calco-barice cu conținut redus de oxid de bariu.

Aceste două noi tipuri de cimenturi sînt cimenturile silicatice calco-barice albe și cimenturile refractare aluminoase calco-barice.

În această lucrare se prezintă mai amănunțit studiul cimenturilor silicatice calco-barice albe, considerate de noi drept cimenturi portland albe cu conținut redus de oxid de bariu. Studiul cimenturilor refractare aluminoase calco-barice, considerate de noi drept cimenturi refractare aluminoase cu conținut redus de oxid de bariu, din motive de analogie, este prezentat mai puțin amănunțit.

I. Cimenturi silicatice calco-barice albe

1. **Introducere și scopul lucrării.** Cimenturile portland albe sînt cimenturi silicatice de calciu, aproape lipsite de oxid de fier și bogate în oxid de aluminiu. Ele pot fi naturale sau artificiale.

Cele naturale se obţin din marne calcaroase foarte sărace în oxid de fier, cu suficientă substanţă argiloasă şi fondanţi. Aceste marne calcaroase trebuie numai arse şi măcinate pentru a fi transformate în lianţi hidraulici.

Astfel de marne, materii prime valoroase, se găsesc însă foarte rar în natură. Fabricarea cimenturilor portland albe, artificiale, obţinute din cretă sau calcare foarte sărace în oxid de fier şi caolinuri silicioase cu totul albe, necesită o serie de măsuri de precauţie contra impurificărilor de tot felul şi, în special contra impurificărilor cu oxid de fier [1].

Se încearcă adesea decolorarea materialelor, nu tocmai complet lipsite de oxid de fier, fie arzîndu-le în atmosferă reducătoare, fie adăugîndu-le pentru a îndepărta fierul suplimentar : clorură de potasiu sau clorură de calciu, substanţe care în timpul arderii transformă fierul în substanţe uşor volatile [2].

Arderea cimenturilor portland albe se face de obicei în cuptoare rotative, cu injectoare de păcură sau gaz, pentru a evita impurificarea produsului cu cenuşa de cărbune [3].

Cimenturile portland albe se pot arde la temperaturi nu prea înalte, fără sau cu o cantitate redusă de fondanţi, numai dacă materiile prime (sărace în oxid de fier) folosite conţin silice sub formă combinată sau foarte fin repartizată. Aceasta se întîmplă însă foarte rar.

Lipsa oxidului de fier face ca amestecul de materii prime să conţină insuficientă fază lichidă în desfăşurarea procesului de sinterizare, formarea clincherului de ciment îngreunîndu-se prin aceasta foarte mult. Pentru a nu se depăşi temperatura de 1 450°C, la fabricarea cimenturilor portland albe, se recurge în mod curent la adaugarea de fondanţi sub formă de criolită, fluorină, clorură de magneziu, feldspat, sticlă şi altele, materiale care aduc însă cu ele o serie întreagă de neajunsuri.

Adaosurile de criolită sau fluorină uşurează de fapt sinterizarea clincherelor de ciment, scăzîndu-le temperaturile de ardere cu 120 — 150°C. Ele reduc însă rezistenţele mecanice ale cimenturilor rezultate, favorizînd formarea γ-$2CaO.SiO_2$.

Silicatul dicalcic sub modificaţia polimorfă γ nu are proprietăţi hidraulice şi este, din acest motiv, un constituent nedorit al cimenturilor silicatice.

Adaosurile de criolită şi fluorină provoacă pulverizarea clincherelor de ciment şi atacă puternic căptuşeala refractară a cuptorului.

Adaosurile de clorură de magneziu reduc rezistenţele mecanice ale cimenturilor, iar hidratarea întîrziată a periclazului (format din clorura de magneziu introdusă) provoacă fenomene de expansiune care distrug cimentul întărit.

Adaosurile de feldspat şi sticlă scad mult calitatea cimenturilor rezultate şi formează eflorescenţe supărătoare pe mortarele şi betoanele întărite.

Scopul acestei lucrări a fost de a înlătura neajunsurile datorite utilizării fondanţilor dăunători la fabricarea cimenturilor portland albe, prin reducerea sau excluderea lor din amestecurile de materii prime, înlocuind o parte din oxidul de calciu (din calcar sau cretă) cu oxid de bariu (prin sulfat de bariu sau carbonat de bariu) adăugat amestecurilor de materii prime în cantităţi adecvate.

S-a urmărit astfel realizarea „cimenturilor portland albe cu conţinut redus de oxid de bariu". Aceste cimenturi silicatice calco-barice albe se clasează în categoria „cimenturilor portland cu parţială substituire a calcei prin oxid de bariu", despre care s-a relatat pe scurt în lucrările precedente [4,5].

2. **Prepararea cimenturilor.** Pentru obţinerea cimenturilor silicatice calco-barice albe, cu conţinut redus de oxid de bariu, s-au folosit următoarele materii prime :

1) un calcar foarte curat, sărac în oxid de fier (cu numai 0,16% Fe_2O_3);
2) două caoliuri (de Zettlitz şi de Parva);
3) un nisip cuarţos fin (cu 0,08% Fe_2O_3);
4) fluorină, săracă în oxid de fier;
5) sulfat de bariu tehnic practic lipsit de oxid de fier (cu 98,2% $BaSO_4$);
6) carbonat de bariu artificial (99,13% $BaCO_3$; 0,18% Fe_2O_3);
7) o baritină naturală indigenă, săracă în oxid de fier.

Primele trei amestecuri de materii prime au fost făcute din : caolin de Zettlitz (46,57% SiO_2; 38,62% Al_2O_3; 0,66% Fe_2O_3; 0,12% CaO; 0,45% alcalii şi 13,50% pierdere la calcinare), calcar şi nisip cuarţos.

Adaosul de nisip cuarţos a fost exagerat de mare, din cauză că raportul dintre silice şi alumină în caolinul de Zettlitz este cu totul nepotrivit. Amestecurile cu adaosuri importante de nisip cuarţos se sinterizează foarte greu, oricît de fin măcinat ar fi acesta. Pentru a evita acest inconvenient, s-au utilizat caolinuri brute albe romîneşti. Dintre acestea, caolinul de Parva [6] s-a dovedit a fi o excelentă materie primă pentru fabricarea cimenturilor albe, pentru că nu mai necesită vre-un adaos de nisip cuarţos sau altă substanţă silicioasă.

Compoziţia chimică a caolinului de Parva este 75,12% SiO_2; 15,59% Al_2O_3; 0,62% Fe_2O_3; 0,75% CaO; 0,33% MgO; 2,58% alcalii şi 5,44% pierdere la calcinare. Avînd un conţinut foarte redus de fier, caolinul de Parva prezintă după ardere o culoare cu totul albă.

Din caolin de Parva şi calcar, fără sau cu adaosuri de fluorină şi sulfat de bariu tehnic, ca fondant, s-au făcut o serie de amestecuri cu standardul de calce respectiv „standardul de bazicitate" variabil. Aceste amestecuri au fost arse la diferite temperaturi, între 1 400 şi

1 550°C, într-un cuptor de laborator cu gaz metan.

Clincherele astfel obținute au fost ulterior preconcasate și măcinate fin cu ajutorul unei mori cu bile de porțelan (4% reziduu pe sita de 4 900 găuri pe cm^2).

Dintre cimenturile fără conținut de oxid de bariu și cu conținut de oxid de bariu din ce în ce mai mare, obținute prin ardere la 1450°C, s-au cercetat mai amănunțit cimenturile A, B, C, D, E, F, din tabela 1.

Tabela 1

COMPOZIȚIA CHIMICĂ, GREUTATEA SPECIFICĂ ȘI CONTRACȚIA LA USCARE

Cimentul Portland alb	A	B	C	D	E	F
Adaosuri	fără	1% fluorină	0,5% fluorină și 5% sulfat de bariu	10% sulfat de bariu	15% sulfat de bariu	20% sulfat de bariu
SiO_2	25,60	25,45	23,35	22,18	21,49	21,17
Al_2O_3	5,33	5,30	4,81	4,61	4,52	4,42
Fe_2O_3	0,62	0,61	0,59	0,56	0,56	0,59
CaO	67,33	67,41	67,16	65,66	63,09	60,81
BaO	—	—	3,11	6,08	9,15	12,01
MgO	0,53	0,53	0,59	0,62	0,65	0,61
Alcalii	0,60	0,61	0,56	0,51	0,48	0,52
Total	100,01	99,91	100,17	100,22	99,94	100,13
Greutatea specifică, g/cm^3	3,06	3,15	3,23	3,32	3,39	3,45
Contracția la uscare, mm/m	1,93	1,85	1,78	1,66	1,61	1,55

Cimentul A a fost preparat din calcar și caolin de Parva, fără adaosuri. Cimentul B a fost preparat din amestecul A cu 1 % adaos de fluorină; cimentul C din calcar și caolin de Parva cu adaos de 0,5% fluorină și 5% sulfat de bariu tehnic; cimentul D din calcar și caolin de Parva cu adaos de 10% sulfat de bariu; cimentul E cu adaos de 15% sulfat de bariu, iar cimentul F cu adaos de 20% sulfat de bariu tehnic (98,2% $BaSO_4$).

Datorită efectului favorabil al sulfatului de bariu asupra sinterizării clincherelor de ciment „standardul de bazicitate" (standardul de calce + oxid de bariu) al cimenturilor C, D, E și F a putut fi ridicat pînă aproape de valoarea lui maximă (de 100), față de standardul de calce, mai redus, al cimenturilor A și B, avînd drept consecință sporirea formării alitului și deci creșterea rezistențelor mecanice.

După ardere, la temperatura de 1 450°C, clincherul cimentului A a fost insuficient sinterizat, cu tot standardul lui de calce scăzut (87). Clincherul cimentului B a fost prea puțin sinterizat, acela al cimenturilor C și D a fost normal, iar acela al cimenturilor E și F ceva prea tare sinterizat.

Mînuirea cuptorului de laborator cu gaz metan este foarte simplă. Față de combustibilii solizi, inclusiv păcura și alți combustibili lichizi, gazul metan are avantajul că arde fără nici un fel de reziduu; impurificarea clincherului de ciment cu cenușa combustibilului este deci cu totul exclusă.

3. **Timpul de priză, contracția la uscare, greutatea specifică, culoarea, formarea alitului și compoziția chimică a cimenturilor obținute.** Datorită adaosurilor obișnuite de ghips, timpul de priză al celor șase cimenturi albe, A, B, C, D, E și F, a putut fi adus la normal.

Adaosurile crescînde de sulfat de bariu în amestecurile de materii prime ale cimenturilor C, D, E și F au accelerat treptat începutul prizei, fără ca cimenturile lipsite de ghips să devină tipice cimenturi rapide.

Începuturile prizelor s-au scurtat de la 75 min la 44 min. Tendința de fisurare a mortarelor și betoanelor depinde în primul rînd de comportarea cimenturilor la uscare.

Cimenturile portland bogate în alumină și sărace în oxid de fier, cu conținut ridicat de aluminat tricalcic, prezintă, după cum se știe, indici de contracție la uscare supărător de mari.

Contracțiile la uscare, în mm/m, indicate în tabela 1, au fost determinate după șase luni, pentru cele șase cimenturi portland albe A,B, C, D, E și F, cu adaosuri obișnuite de ghips, măcinate la o finețe normală și prelucrate cu raportul de apă/ciment (după greutate) de 0,48.

După cum se vede, indicii de contracție relativ mari ai cimenturilor C, D, E și F, cu conținut crescînd de oxid de bariu și conținut descrescînd de alumină, scad treptat de la 1,78 la 1,55 mm/m.

Greutățile specifice ale acestor cimenturi cresc, după cum și este natural, cu conținutul crescînd de oxid de bariu, de la 3,23 la 3,45 g/cm^3.

Toate cimenturile (A, B, C, D, E și F) prezintă o culoare albă frumoasă, care trebuie atribuită în primul rînd conținutului redus de oxid de fier. În masa de bază a cimenturilor portland albe, cu conținut redus de oxid de bariu C, D, E și F, oxidul de bariu pare să existe în primul rînd ca aluminat-ferit tetrabaric ($4BaO.Al_2O_3.Fe_2O_3$), respectiv ca soluție solidă de dialuminat-ferit hexabaric ($6BaO.2Al_2O_3.Fe_2O_3$) și ferit dibaric ($2BaO.Fe_2O_3$). La microscop, cristalele de alit apar mai bine dezvoltate la clincherele de ciment cu oxid de bariu (C, D, E și F) decît la clincherele de ciment fără oxid de bariu (A și B). Aceasta dovedește că oxidul de bariu nu exercită numai un efect de fondant nedăunător asupra cimenturilor, ci că el este în același timp și un foarte bun mineralizator pentru alit.

În amestecurile de materii prime, adaosul de oxid de bariu pare să promoveze (prin înlocuirea parțială a calcei cu oxid de bariu) formarea alitului în dauna oxidului de calciu din

masa de bază. Afară de contracția la uscare (în mm/m) și greutățile specifice (în g/cm³), tabela 1 mai indică și compoziția chimică a celor șase cimenturi albe.

4. **Rezistențele mecanice ale cimenturilor obținute.** După cum se știe, rezistențele mecanice ale cimenturilor portland albe sînt totdeauna mai reduse decît cele ale cimenturilor portland obișnuite (cenușii) corespunzătoare. Tabela 2 arată rezistențele la tracțiune și compresiune ale cimenturilor A, B, C, D, E și F după 7 zile, 28 zile și 1 an.

5. **Concluzii.** Înlocuind parțial oxidul de calciu prin oxid de bariu, în amestecurile de materii prime ale cimenturilor silicatice de calciu, sărace în oxid de fier, se ușurează atît sinterizarea clincherului, cît și formarea alitului. Totodată se evită transformarea valorosului β-silicat dicalcic în dăunătorul γ-silicat dicalcic, lipsit de proprietăți hidraulice.

Cimenturile silicatice calco-barice albe, obținute în acest fel, au rezistențe mecanice sporite și contracții la uscare micșorate.

Se pot elimina astfel efectele dăunătoare ale

Tabela 2

REZISTENȚELE MECANICE în kg/cm² (*t* – tracțiune, *c* – compresiune)

Cimentul Portland alb	A		B		C		D		E		F	
Rezistența la	*t*	*c*	*t*	*c*	*t*	*c*	*t*	*c*	*t*	*c*	*t*	*c*
După 7 zile	—	—	18,2	177	—	—	24,8	237	—	—	26,7	274
După 28 zile	23,3	228	25,3	259	28,1	307	33,3	384	34,5	366	33,9	391
După 1 an	—	—	32,4	361	—	—	40,9	513	41,1	485	—	—

Observăm că cimenturile calco-barice albe, D, E și F, conținînd 6—12 % oxid de bariu, prezintă rezistențe mecanice cu mult mai mari decît cimenturile A și B, lipsite de oxid de bariu. Diferența este evidentă la compararea cimentului B, lipsit de oxid de bariu, cu cimentul D care conține oxid de bariu.

Rezistențele la tracțiune și compresiune ale cimenturilor calco-barice albe nu mai continuă să sporească o dată cu creșterea conținutului de oxid de bariu, de la 6,08 la 12,01%. Rezultă că pentru o adecvată creștere a rezistențelor mecanice ajunge un conținut de aproximativ 6% oxid de bariu. Aceasta corespunde unor adaosuri de aproximativ 10% sulfat de bariu tehnic (98,2% $BaSO_4$) sau 8% carbonat de bariu artificial (99,13% $BaCO_3$), sau 12% baritină naturală, la amestecurile de materii prime ale cimenturilor silicatice de calciu albe.

Baritina naturală săracă în oxid de fier, în afară de 70—85 % $BaSO_4$, conține de obicei relativ multă silice și calce (care nu sînt dăunătoare în cazul de față), pe lîngă ceva fluorură de calciu (1—5% CaF_2).

Baritina de Somova conține :
75—85% $BaSO_4$, 6—12% SiO_2, 1—2,5% Fe_2O_3, 1—10% $CaCO_3$ și 1—5% CaF_2.

În prezența unor cantități importante de $BaSO_4$ conținutul acesta de fluorură de calciu al baritinelor naturale nu mai reduce, în cazul cimenturilor calco-barice albe, rezistențele mecanice ale acestora, respectiv nu mai promovează formarea γ - silicatului dicalcic, deoarece BaO este un excelent stabilizator pentru β-silicatul dicalcic [7].

Aceasta s-a constatat la adăugarea baritinei de Somova la trei amestecuri de materii prime diferite. La fabricarea cimenturilor calco-barice albe este totuși recomandabil a se folosi baritine naturale sărace în oxid de fier și cît mai lipsite de fluorură de calciu.

adaosurilor de fondanți obișnuiți (criolita, fluorina etc.), obținîndu-se cimenturi albe superioare. Acestea se realizează adăugînd în amestecurile de materii prime ale cimenturilor respective aproximativ 10% sulfat de bariu tehnic sau 8% carbonat de calciu artificial, respectiv 12% baritină naturală.

II. Cimenturi refractare aluminoase calco-barice

1. **Introducere și scopul lucrării.** Cimentul aluminos obișnuit (de calciu), nerefractar, a fost descoperit în 1908 de către J u l e s B i e d [8]. Topindu-se cu mult sub temperatura de fuziune a cimentului portland, el este și mai nerefractar decît acesta și poate fi fabricat cu ușurință în stare topită, de unde și denumirea de „ciment fondu".

Reamintim că, după definiție, un material este „refractar" dacă se înmoaie sub greutatea proprie peste temperatura de 1 580°C.

Amestecînd ciment aluminos (ciment fondu) cu pulbere de bauxită calcinată, P. K e s t n e r a fabricat pentru prima oară, în Franța, în anul 1926, un produs ceva mai rezistent la foc decît cimentul aluminos obișnuit, căruia i s-a dat denumirea necorespunzătoare de „ciment hydraulique réfractaire" [9], acesta nefiind de fapt refractar sau ciment hidraulic, ci numai un mortar nerefractar [10].

„Firecrete-cement-urile" americane (S. U. A.) nu sînt altceva decît „cimenturi Kestner" ameliorate, ele fiind de fapt tot niște mortare nerefractare. Multă vreme s-a susținut că realizarea cimenturilor refractare este imposibilă.

De curînd se știe însă că cimentul refractar aluminos Lafarge și cimentul refractar aluminos de bariu [11] sînt adevărate cimenturi refractare. Cimentul refractar aluminos Lafarge Secar 250, de exemplu, este un ciment cu peste 70% alumină, constituit din dialuminat de calciu ($CaO.2Al_2O_3$), aluminat monocalcic ($CaO.Al_2O_3$) și mai puțin de 1% silice

și oxid de fier. Cimentul refractar aluminos de bariu este un ciment aluminos aproape cu totul lipsit de oxid de fier, silice și calce, oxidul de calciu fiind înlocuit în întregime prin oxid de bariu.

Aceste două cimenturi, cu adevărat refractare, servesc ca lianți hidraulici pentru legarea agregatelor refractare la obținerea betoanelor refractare de calitate superioară.

Refractaritatea cimenturilor aluminoase de bariu cu conținut foarte redus de oxid de fier și silice se datorește faptului că aluminații de bariu sînt mult mai greu fuzibili decît aluminații de calciu.

Cimenturile aluminoase de calciu, cu conținut foarte mic de silice și oxid de fier, de tip Lafarge Secar 250, sînt refractare în adevăratul sens al cuvîntului, deoarece constituenții lor: aluminatu lmonocalcic (punct de fuziune 1600°C) și dialuminatul de calciu (punct de fuziune 1 720°C) au puncte de fuziune ridicate; ghelenitul (2 CaO. Al_2O_3.SiO_2) împreună cu aluminoferiții de calciu (ușor fuzibili) se găsesc în proporție foarte redusă.

Din cauza conținutului foarte scăzut de fondanți (în speță silice și oxid de fier) din amestecurile pentru cimenturile refractare aluminoase de calciu, sinterizarea acestora se face la temperaturi mai înalte decît cele obișnuite și cu o serie de dificultăți.

Scopul prezentei lucrări a fost înlăturarea dificultăților de clincherizare ale cimenturilor refractare aluminoase de calciu, prin mijlocul utilizat și la obținerea cimenturilor silicatice calco-barice albe, cercetate anterior, adică înlocuind parțial oxidul de calciu cu oxid de bariu prin adaosuri adecvate de sulfat de bariu sau carbonat de bariu. S-a încercat astfel realizarea „cimenturilor refractare aluminoase calco-barice" sau a „cimenturilor refractare aluminoase cu conținut redus de oxid de bariu", la care fondanții dăunători: SiO_2 (prin transformare în ghelenit inert) și MgO (prin transformare în compuși magnezieni expansivi) să fie înlocuiți cu un fondant nedăunător, ba chiar folositor, în speță prin oxid de bariu, care se transformă la clincherizare în aluminați de bariu cu proprietăți liante superioare.

2. **Prepararea cimenturilor.** Pentru obținerea cimenturilor refractare aluminoase calco-barice s-au folosit următoarele materii prime:

1) calcar foarte sărac în oxid de fier (0,16% Fe_2O_3), silice și oxid de magneziu (0,12% MgO);
2) alumină tehnică (98,60% Al_2O_3; 0,66% SiO_2, 0,11% Fe_2O_3; 0,46% CaO și 0,24% MgO);
3) sulfat de bariu tehnic, practic lipsit de oxid de fier (98,2% $BaSO_4$);
4) carbonat de bariu artificial;
5) baritină naturală de Somova.

Din calcar și alumină tehnică, fără adaos de sulfat de bariu și cu 5 și 10 % sulfat de bariu sau 4 și 8% carbonat de bariu, sau 6 și 12% baritină naturală de Somova, s-au făcut o serie de amestecuri pentru cimenturi refractare aluminoase, care au fost arse într-un cuptor de laborator cu gaz metan, la 1 550°C.

S-a constatat că sulfatul de bariu, carbonatul de bariu și baritina naturală, exercită un pronunțat efect ameliorator asupra sinterizării clincherelor de ciment, fără a le scade refractaritatea, neajuns ce are loc de cîte ori se utilizează fondanții obișnuiți în tehnologia cimenturilor refractare. Astfel, clincherul de ciment fără adaos de sulfat de bariu, carbonat de bariu sau baritină, a sinterizat incomplet și neuniform, în timp ce toate clincherele de ciment cu adaos de sulfat de bariu, carbonat de bariu sau baritină, au sinterizat perfect, prezentînd o structură cu totul uniformă. Clincherele de ciment refractar aluminos, răcite încet, au fost concasate în prealabil și apoi măcinate fin cu ajutorul unei mori cu bile de porțelan (3% reziduu pe sita de 4 900 găuri pe cm^2).

3. **Compoziția chimică, refractaritatea și culoarea cimenturilor obținute.** Compoziția chimică medie și refractaritatea cimenturilor refractare aluminoase G,H,I,K și L, obținute din calcar și alumină, fără adaosuri și cu adaosuri de sulfat sau carbonat de bariu, respectiv baritină naturală, sînt arătate în tabela 3.

Tabela 3

COMPOZITIA CHIMICĂ MEDIE ȘI REFRACTARITATEA

Cimentul refractar aluminos	G	H	I	K	L
Adaosuri de compuși de bariu	fără	5% sulfat sau 4% carbonat de bariu	10% sulfat sau 8% carbonat de bariu	6% baritină naturală	12% baritină naturală
Al_2O_3 %	73,0	71,5	70,0	71,0	69,0
CaO %	26,0	24,5	23,0	24,4	22,7
BaO	—	3,0	6,0	3,0	6,0
$SiO_2 + Fe_2O_3 + MgO$ %	0,8	0,9	0,9	1,5	2,1
Refractaritatea în °C	1 670	1 670	1 670	1 650	1 630

Faptul că refractaritatea cimenturilor H și I nu a scăzut față de refractaritatea cimentului G, se datorește aluminaților de bariu, care sînt mai greu fuzibili decît aluminații de calciu.

Scăderea refractarității cimenturilor K și L față de refractaritatea cimenturilor G, H, și I, se datorește fondanților CaF_2, Fe_2O_3 și SiO_2, care impurifică baritina de Somova. Pe lîngă relativ puțin oxid de fier, baritina de Somova conține 1—5% CaF_2 și relativ multă silice (6—12% SiO_2), care acționează ca fondanți, scăzînd refractaritatea cimenturilor.

La fabricarea cimenturilor refractare aluminoase cu conținut redus de oxid de bariu este deci recomandabil a se utiliza pe cît posibil, baritine naturale sărace nu numai în oxid de fier, ci și în fluorură de calciu și silice.

Din cauza cantității foarte reduse de oxid de fier, atît cimentul refractar aluminos fără oxid

de bariu G, cît și cele cu conținut redus de oxid de bariu H, I, K și L, au o culoare albă frumoasă.

4. **Rezistențele mecanice ale cimenturilor obținute.** Cimenturile refractare aluminoase obținute, fiind cimenturi cu priză normală și întărire rapidă, rezistențele lor la tracțiune și compresiune au fost determinate după 1, 3, 7 și 28 de zile.

Cimenturile refractare aluminoase fără oxid de bariu au avut în medie, următoarele rezistențe mecanice: rezistența la tracțiune pe mortar 1 : 3, a fost de 37,1 kg/cm², după 24 de ore, iar rezistența la compresiune pe beton 1 : 2 : 4, a fost de 552 kg/cm² după 7 zile.

După aceleași intervale de timp, rezistențele la tracțiune ale cimenturilor refractare aluminoase cu conținut redus de oxid de bariu au fost în medie cu aproximativ 11% mai mari decît rezistențele cimenturilor refractare aluminoase fără oxid de bariu. Rezistențele la compresiune ale cimenturilor aluminoase refractare, cu conținut redus de oxid de bariu au fost, în medie, cu aproximativ 18% mai mari decît rezistențele cimenturilor corespunzătoare refractare aluminoase, fără oxid de bariu.

Nu s-au constatat diferențe de rezistență mecanică între cimenturile refractare aluminoase obținute din calcar și alumină, cu adaos de 5% sulfat, sau 4% carbonat de bariu, respectiv 6% baritină naturală, și cimenturile cu adaos de 10% sulfat, sau 8% carbonat de bariu, respectiv 12% baritină naturală.

Rezultă deci că pentru obținerea unor rezistențe mecanice convenabile ale cimenturilor refractare aluminoase calco-barice, este suficient ca acestea să conțină aproximativ 3% oxid de bariu, adăugîndu-se 5% sulfat de bariu sau 4% carbonat de bariu, respectiv 6% baritină naturală, în amestecurile de calcar și alumină din care se vor obține aceste cimenturi. În acest mod, s-au obținut cimenturile H și K.

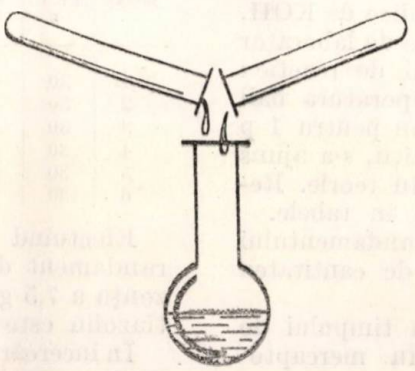
5. **Concluzii.** Înlocuind parțial oxidul de calciu prin oxid de bariu (aproximativ 3%) în amestecurile de materii prime ale cimenturilor refractare aluminoase de calciu, se ușurează sinterizarea clincherelor și se ameliorează calitatea cimenturilor obținute.

Rezistențele mecanice ale cimenturilor refractare aluminoase calco-barice astfel obținute, cresc cu 11%, respectiv 18%, adăugînd 5% sulfat de bariu tehnic, 4% carbonat de bariu artificial, sau 6% baritină naturală în amestecurile de materii prime ale cimenturilor refractare aluminoase obișnuite.

BIBLIOGRAFIE

1. Bogue R. H., The Chemistry of Portand Cement, Second Edition, Reinhold Publishing Corporation, New-York, 1955, p. 25.
2. Kuehl H., Zement-Chemie, Verlag Technik, Berlin, 1958, Band *II*, p. 668.
3. Lea F. M., The Chemistry of Cement and Concrete, Second Edition, Edward Arnold Publishers Ltd., London, 1956, p. 461.
4. Braniski Al., Buletin de la Section Scientifique de l'Académie de la République Populaire Roumaine, *30*, nr. 9, p. 563—569, 1948; Revue des Matériaux, Paris, nr. 404, p. 154—156, 1949.
5. Braniski Al., Cement and Lime Manufacture, London, 30—32, 1950.
6. Braniski Al., Bulletin de Chimie Pure et Appliquée, tome *29*, *28*, Soc. Roumaine des Sciences, Bucarest, 1926; „Beitrag zum Studium des chemischen und technologischen Verhaltens rumänischer Kaoline", Chemisches Zentralblatt, 1928, *I*, 2122.
7. Kukolev G. V. și Mellnik M. T., Docladî Akademii Nauk S.S.S.R., *109*, nr. 5, 1012—1014, 1956.
8. Bied Jules, Revue de Métallurgie, *6*, 749, 1909; Brevets Français nr. 390290 et 391454, 1908.
9. Kestner P., D.R.P. 438264, 1926.
10. Braniski Al., Buletin de Chimie Pure et Appliquée de la Société Roumaine de Chimie, *37*, nr. 1—6, p. 239—244, 1934; Tonindustrie-Zeitung, *59*, 143, 1935.
11. Braniski Al., Acad. R.P.R., Studii și Cercetări de Chimie. tomul *V*, nr. 1, p. 135—149, 1957; Revue de Chimie, tome *II*, nr. 1, p. 129—150, 1957; Zement-Kalk-Gips, *10*, p. 176—184, 1957; Cement and Lime Manufacture *31*, nr. 1, p. 16—17, 1958; Revue des Matériaux, Paris, nr. 511, p. 108—118, 1958; Himia i Tehnologhia Silikatov, Moscova, nr. 1, 25—37, 1958.

Laboratorul de tehnologie chimică anorganică a Institutului Politehnic din București



PREPARAREA MERCAPTOTIAZOLINULUI PRIN ACȚIUNEA SULFURII DE CARBON ASUPRA MONOETANOLAMINEI

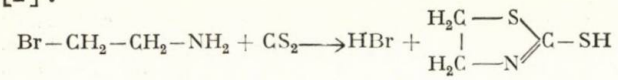
Dr. G. Ioanid, A. Constantinide și F. Dragnea

Mercaptotiazolinul, 2-tiazolin-2-tiol, își găsește diferite utilizări, ca : antitiroidian [1], accelerator de vulcanizare [1], stabilizator pentru polivinilacetal și polivinil-butiral [1], stabilizator pentru amine aromatice [1], intermediar pentru prepararea β-mercapto-etilaminei și β-β′-diaminodietildisulfurii.

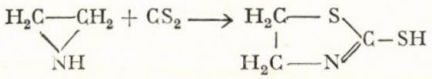
Avînd în vedere importanța acestui produs am studiat posibilitățile de preparare.

După indicațiile din literatură, mercaptotiazolinul poate fi obținut pe următoarele căi :

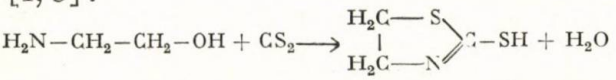
a) Prin tratarea β-brometilaminei cu CS_2 în prezența unei soluții hidroalcoolice de NaOH [2] :



b) Prin tratarea unei soluții de etilenamină în eter absolut cu sulfură de carbon [3] :



c) Prin acțiunea CS_2 asupra monoetanolaminei în prezența unei soluții alcoolice de KOH [4, 5] :



Ne-am oprit asupra acestei din urmă posibilități de obținere a mercaptotiazolinului avînd la dispoziție monoetanolamina preparată la noi în țară. Menționăm că această reacție este indicată în literatură pentru recunoașterea monoetanolaminei și constă în încălzirea pe baie de apă, timp de opt ore, a unui amestec de trei părți monoetanolamină cu patru părți sulfură de carbon, în prezența unei soluții alcoolice (1 p KOH la 3 p alcool). Reproducînd reacția în aceste condiții, s-au obținut randamente mici, de numai 10%.

Pentru realizarea unui randament mai bun, s-au variat diferiți factori, ca : timp de reacție, temperatura băii, cantitatea de sulfură de carbon, concentrația soluției alcoolice de KOH.

În urma a numeroase experiențe de laborator s-a ajuns la următoarele condiții de reacție : timp de reacție circa 50 ore, temperatura băii 70°C și circa 4 p sulfură de carbon pentru 1 p monoetanolamină. În aceste condiții, s-a ajuns la un randament de 80—90% din teorie. Rezultatele experiențelor sînt date în tabele.

În tabela 1 se arată variația randamentului în mercaptotiazolin, în funcție de cantitatea de sulfură de carbon utilizată.

În tabela 2 se vede influența timpului de reacție asupra randamentului în mercaptotiazolin.

Cantitatea de mercaptotiazolin obținută în aceste reacții este maximă pentru timpul de reacție de 50 ore. Prelungirea acestui timp, cît

Tabela 1

Nr. probei	Cantitatea M.E.A., g	Cantitatea CS_2, g	Timp de reacție, h	Mercaptotiazolin rezultat, g	Randament, %
1	30	40	57	2,1	3,7
2	30	80	57	39	69,4
3	30	100	57	46,5	82,7
4	30	150	57	46	81,8

Tabela 2

Nr. probei	Cantitatea M.E.A., g	Cantitatea KOH, g	Cantitatea CS_2, g	Durata reacției, h	Mercaptotiazolin, g	Randament, %
1	30	10	126	8	12,5	22,2
2	30	10	126	27	32	56,9
3	30	10	126	42	40	71,2
4	30	10	126	50	47	83,6
5	30	10	126	57	46,5	82,7
6	30	10	126	72	44,5	79,2

și micșorarea lui, duce la scăderea cantității de mercaptotiazolin. Menținîndu-se timpul de reacție 50 ore în încercările următoare, s-a variat temperatura băii. Rezultatele se dau în tabela 3.

Tabela 3

Nr. probei	Cantitatea, M.E.A., g	Cantitatea, KOH, g	Cantitatea, CS_2 g	Durata reacției, h	Temperatura băii, °C	Mercaptotiazolin rezultat, g	Randament, %
1	30	10	126	50	50	18	32
2	30	10	126	50	60	40	71,2
3	30	10	126	50	70	47	83,6
4	30	10	126	50	80	45,5	81

În tabela 4 se arată variația randamentului în funcție de cantitatea de KOH utilizată.

Tabela 4

Nr. probei	Cantitatea M.E.A., g	Cantitatea CS_2, g	Cantitatea KOH, g	Durata reacției, h	Mercaptotiazolin rezultat, g	Randament, %
1	30	126	0	50	32	56,9
2	30	126	2,5	50	38,2	68
3	30	126	5	50	45,3	80,6
4	30	126	7,5	50	48,5	86,3
5	30	126	10	50	47	83,6
6	30	126	15	50	40,6	72,2

Efectuînd reacția fără KOH, se obține un randament de circa 57%, în timp ce în prezența a 7,5 g KOH, randamentul în mercaptotiazolin este de circa 86%.

În încercările ce au urmat s-a reușit înlocuirea KOH cu NaOH tehnic.

După cum se vede din tabela 5, se ajunge la un randament de 87% pentru o cantitate de 5 g NaOH. (În toate aceste experienţe s-a lucrat cu monoetanolamină de 96%).

Tabela 5

Nr. probei	Cantitatea M.E.A., g	Cantitatea CS_2 g	Cantitatea NaOH, g	Durata reacţiei, h	Mercaptotiazolin rezultat, g	Randament, %
1	30	126	0,5	50	35,1	62,4
2	30	126	2,5	50	47,9	85,2
3	30	126	5,0	50	49,0	87,2
4	30	126	5,5	50	48,05	85,5
5	30	126	7,5	50	46,7	83,1
6	30	126	10,0	50	45,6	81,1

Stabilindu-se condiţiile optime de reacţie s-a căutat să se mărească randamentul prin recircularea apelor de cristalizare a mercaptotiazolinului.

În aceste experienţe s-a lucrat cu 31,8 g monoetanolamină 96% , această cantitate reprezentînd 1/2 mol monoetanolamină 100%.

În afară de aceste experienţe efectuate la reflux, s-au efectuat o serie de încercări în autoclav, la 100°C, conform indicaţiei de temperatură dată de Roux [5].

Tabela 6

Nr. probei	Cantitatea M.E.A., g	Cantitatea CS_2, g	Cantitatea NaOH, g	Durata reacţiei, h	Mercaptotiazolin rezultat, g	Media mercaptotiazolin, g	Randament, %	Observaţii
1	31,8	126	5	57	51			
2	31,8	126	5	57	53	54,2	91	*)
3	31,8	126	5	57	57			**)
4	31,8	126	5	57	56			***)

Experienţele efectuate în condiţiile metodei Knorr nu au dus la nici un rezultat, chiar la temperatura de 100°C (în autoclav).

Tabela 7

Nr. probei	Cantitatea M.E.A., g	Cantitatea CS_2, g	Cantitatea NaOH, g	Temperatura, °C	Durata reacţiei, h	Presiunea, at	Mercaptotiazolin rezultat, g	Randament, %
1	31,8	126	5	100	1	33	42,4	71,3
2	31,8	126	5	100	4	40	48,3	81,5
3	31,8	126	5	100	8	44	51,0	85,7
4	31,8	126	5	100	12	44	50,5	84,9
5	31,8	126	0	100	8	37	46,1	77,5

Efectuînd reacţia în autoclav la 100°C, dar în condiţiile stabilite de noi (cantitatea de CS_2 mărită şi soluţia hidroalcoolică de NaOH) s-a ajuns, după un timp de reacţie mult mai scurt (opt ore), la un randament de circa 86% mercaptotiazolin.

*) Apa de cristalizare de la proba 1 a fost folosită la această probă.
**) Se recirculă apa de cristalizare de la proba 2.
***) S-a recirculat apa de la proba 3.

Descrierea preparării

Într-un balon de 500 cm³ prevăzut cu refrigerent ascendent, termometru şi pîlnie de picurare, se încarcă 30,5 g monoetanolamină (1/2 mol monoetanolamină %), soluţia hidroalcoolică de NaOH (5 g NaOH + 5,5 cm³ apă + 37 cm³ alcool etilic) şi se picură 100 cm³ CS_2 — sub agitare manuală — în aşa fel încît temperatura în interior să nu depăşească 40°C. Se refluxează timp de 50 ore la temperatura băii de 70°C. După terminarea timpului de reacţie, se îndepărtează CS_2 prin distilare la presiunea obişnuită, iar apa şi alcoolul prin distilare la vid. Mercaptotiazolinul brut se cristalizează din 250 cm³ apă şi se spală pe filtru cu circa 100 cm³ apă. Lichidul mumă şi apele de spălare se recirculă la următoarele trei probe.

La un ciclu de patru probe se obţine o cantitate medie de 54 g mercaptotiazolin, ceea ce reprezintă un randament de 91% din teorie.

Produsul are o culoare alb-gălbuie şi p. t. 103 — 104°C. Prin recristalizare din 10 p apă în prezenţă de 5% cărbune şi spălare cu apă 1/1, se obţine un produs alb, cu p. t. 105—106°C. Apele mume şi de spălare se recirculă. La un ciclu de patru probe randamentul este de 94 g la 100 g produs cristalizat.

Concluzii

Experienţele pentru prepararea mercaptotiazolinului efectuate după indicaţiile din literatură au dus la randamente mici de circa 10%. Experienţele efectuate în condiţiile stabilite de noi, cantitate mărită de CS_2 şi durata refluxării prelungite (50 ore), duc la un randament de 91% în mercaptotiazolin cristalizat, cu p. t. 103 — 104°C, iar în produs recristalizat cu p. t. 105 — 106°C, de 84%.

La prepararea mercaptotiazolinului s-au folosit substanţe tehnice şi s-a înlocuit hidratul de potasiu cu hidroxid de sodiu.

Efectuînd reacţia după indicaţiile din literatură, dar în autoclav, la 100°C timp de opt ore, se obţin randamente mici (circa 10%). Efectuînd reacţia în autoclav la 100°C timp de opt ore, dar în condiţiile stabilite de noi (cantitatea mărită de CS_2 şi soluţie hidroalcoolică de NaOH) s-a ajuns la un randament apropiat de cel obţinut prin refluxare.

În urma experienţelor efectuate, atingîndu-se un randament de 84% mercaptotiazolin pur, reacţia lui Knorr [5] de recunoaştere a monoetanolaminei a fost transformată într-o reacţie de preparare a mercaptotiazolinului.

BIBLIOGRAFIE

1. * * * *; Chemical Abstracts, 1946, 54938; 1949, 8544 g şi 9242 b; 1952, 2187 g; 1955, 13423 e; 1954, 1052 b; 1955, 5018 b; 1954, P. 14296 b; 1955, 11723 f.
2. Gabriel, Berichte 1889, vol. *22*, p. 1152.
3. Stelzner, Berichte 1895, vol. *28*, p. 2931.
4. Knorr, Berichte 1903, vol. *36*, p. 1281.
5. Roux, Annales de chimie et de physique, 8-ème série 1904 (8—1—120).

PRODUSE DE CONDENSARE UREO-FORMALDEHIDICE SOLUBILE ÎN APĂ

I. Controlul reacțiilor și natura produselor

Dr. I. Gavăt, ing. P. Glineschi și ing. P. Soviani

Produse de condesare ureo-formaldehidice solubile în apă se obțin curent la raporturi molare de 1 mol uree cu peste 1,9 moli formaldehidă, putînd fi depozitate la circa 20°C peste 3 luni fără pericol de precipitare sau gelificare.

Pentru unele aplicații, de exemplu ca adevizi sau pentru tratarea materialelor textile în scopul de a le face neșifonabile, este util ca astfel de condensate să fie preparate cu mai puțin de 1,9 moli formaldehidă pentru 1 mol uree. În aceste condiții produsele au un conținut mai mic în formaldehidă liberă și prin aceasta avantajele cunoscute :

a) randament mai bun și deci preț de cost mai mic ;

b) la utilizare se asigură mai ușor protecția muncii ;

c) durata mai mare de folosire, după amestecare cu agentul de întărire.

Condițiile de lucru pentru condensarea a 1 mol uree cu mai puțin de 1,9 moli formaldehidă sînt următoarele : *1*) se începe reacția cu peste 2 moli formaldehidă și apoi prin adaos de uree se scade sub 1,9 moli ; *2*) se lucrează în două stadii de *p*H, mai întîi alcalin și apoi acid [1,2,3].

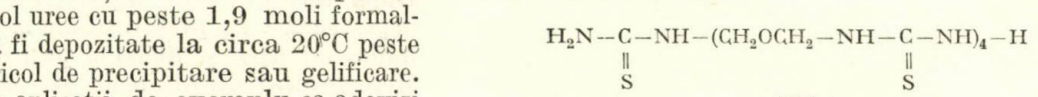
Prin acest mod de lucru s-a urmărit, fără îndoială, obținerea în prima fază a unui procent cît mai mare de dimetiloluree și apoi în faza a doua prin adăugare suplimetară de uree să se consume formaldehida liberă cu formare de metiloluree. În ambele faze se formează, bineînțeles și produse de condensare, în special cele cu punți metilen-eterice cu diferite greutăți moleculare (I). Produse cu punți metilenice (II), chiar dacă s-ar forma, nu pot fi decît cu greutăți moleculare foarte mici deoarece sînt insolubile în apă :

(I)

(II)

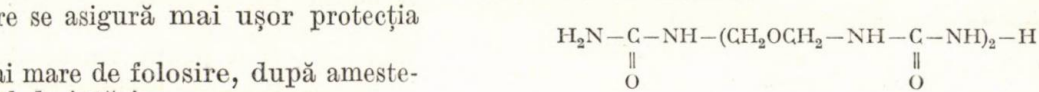
R = H, CH_2OH

Pînă astăzi a apărut o singură lucrare [4], în care s-au identificat o parte din produsele de condensare formate în anumite condiții. Astfel, la condensarea în mediu alcalin (bicarbonat de potasiu + amoniac) a 1 mol tiouree cu 2 moli formaldehidă rezultă produse de condensare, care conțin multe grupe metileneterice ; greutatea moleculară a unui produs separat (III) este 560 și este insolubil în apă. Produsului i s-a atribuit formula :



(III)

În aceeași lucrare [4] se arată că din condensarea a 1 mol uree cu 4 moli formaldehidă, în prezență de acid formic, se obține un condensat solubil în apă și care conține multe grupe metilol. Prin tratarea soluției apoase cu amoniac izolează un produs solid (IV), care este parțial solubil în apă caldă și pentru care se indică formula următoare :



(IV)

Produsul (IV) are greutatea moleculară 264, iar condensatul solubil în apă ar avea ceva peste 300, prin faptul că conține cîteva grupe metilol.

Din cele arătate mai sus rezultă că condensatele ureoformaldehidice solubile în apă au greutăți moleculare în jur de 300. Izolarea indivizilor chimici din aceste amestecuri este dificilă din cauza caracterului lor semisolid și lipicios ; de aceea lămurirea constituției chimice se urmărește recent prin cromatografie pe hîrtie. În acest scop s-au sintetizat produse cu constituție cunoscută atît cu punți metileneterice cît și metilenice și rezultatele obținute la cromatografierea lor pe hîrtie urmează să fie folosite la identificarea substanțelor similare din condensatele ureoformaldehidice.

Produsele preparate de noi cu raport molar 1 mol uree la 1,8 moli, respectiv 1,5 moli formaldehidă, în alte condiții decît cele indicate în lucrările [1,2,3], au fost cercetate în privința formaldehidei libere și a grupelor metilol, a variației viscozității în timp, a calităților la utilizare ca adeziv etc. Am constatat că aceste condensate își păstrează mai mult timp calitățile dacă li se adaugă, în anumite faze ale reacției de condensare, substanțe cu efect de stabilizare*).

Din cromatografiile pe hîrtie, efectuate**) în diferite stadii de condensare, se vede că dela

*) Cerere de brevet înregistrată sub nr. 108117 din 9.XII. 1957 și 108338 din 26.XII. 1957.

**) Împreună cu ing. A. Miss și ing. F. Segal.

începutul reacției se formează produse cu diferite structuri chimice și cu diferite greutăți moleculare, care cresc în număr către sfîrșitul condensării, chiar în mediu alcalin.

Dozările analitice nu permit încă identificarea substanțelor ce apar treptat la condensare, de exemplu cele cu punți metileneterice și punți metilenice. Chiar dozarea formaldehidei libere este legată de unele dificultăți, căci se dozează simultan și grupele metilol [4, 5]. Recent, Seidel și Vasta [6], aplicînd aceeași metodă pe substanțe pure (dimetiloluree, dimetileterul dimetilolureei, bis-fenilcarbamidometileter și metilen bis-fenilcarbinol) găsesc că pe lîngă formaldehida liberă + grupe metilol se dozează grupele metileneterice și în parte grupele metilol eterificate. Petz și Cherubin [7] au studiat critic metodele existente pentru dozarea formaldehidei libere și au pus la punct o nouă metodă, care dă rezultate reproductibile.

Lucrările [2, 4], care au bazat dozarea formaldehidei libere și a grupelor metilol, în timpul reacției de condensare dintre uree și formaldehidă prin metodele arătate mai sus, au prezentat, din motivele expuse, rezultate care nu corespund cu realitatea. Totuși, pentru a se putea compara rezultatele obținute de noi cu cele ale celorlalți cercetători, am păstrat aceeași formă de exprimare a rezultatelor privitor la grupele metilol și formaldehida liberă, dozate în cursul condensărilor efectuate în diferite condiții de lucru, așa cum se arată în fig. 1 — 13. Din aceste figuri și din tabela 1 rezultă că formaldehida liberă este de circa 20% (față de 100 inițial) la condensarea în mediu alcalin, crește în mediu acid și pînă la sfîrșitul condensării în mediu acid scade, rămînînd totuși în cantitate mai mare decît cea găsită la sfîrșitul condensării în mediu alcalin. Aceste variații ale cantității de formaldehidă liberă se mențin cam la același nivel, la toate produsele realizate în diferite condiții de lucru (temperatură, durată etc.) și la diferite raporturi molare uree-formaldehidă (1 : 2,5, ; 1 : 2,25 ; 1 : 2).

Rezultate apropiate de cele obținute de noi la sfîrșitul condensării în acid au fost obținute și în lucrarea [8], deși s-a lucrat în alte condiții (*p*H, durata, ureea s-a adăugat toată de la început, acid clorhidric pentru acidulare etc.), raporturile molare uree-formaldehidă fiind însă apropiate (1 : 2,5 ; 1 : 2,1 ; 1 : 1,9).

Explicația creșterii cantității de formaldehidă liberă la trecerea de la mediu alcalin la acid este atribuită în [8] formării de punți metilenice din produse cu punți metileneterice, conform schemei :

$$-HN-CO-NH-CH_2-O-CH_2-NH-CO-NH- \rightarrow$$
$$-NH-CO-NH-CH_2-NH-CO-NH- + CH_2O$$

Deoarece produse cu punți metilenice trebuie să se formeze în cantități mici, pare mai probabil ca formaldehida liberă să provină din grupele metilol aflate la capătul sau mijlocul catenelor :

$$HOH_2C-NH-CO-NH-CH_2-O-CH_2-NH-CO-NH- \rightarrow$$
$$NH_2-CO-NH-CH_2-O-CH_2-NH-CO-NH- + CH_2O$$

De altfel, grupe amino libere au fost identificate în lucrarea [4] prin reacția cu cloral.

Conținutul în grupe metilol scade brusc în momentul acidulării la *p*H 4,5 de la circa 70% la 40—50%, ca la sfîrșitul condensării să rămînă în jur de 30—40 % (vezi figurile și tabela 1). Grupele metilol se consumă prin formarea produselor cu punți metileneterice din derivați metilolici și în parte prin eterificare cu alcoolul metilic, existent în formaldehida tehnică ; de asemenea, grupele metilol dispar și prin scindarea de formaldehidă, așa cum s-a arătat mai sus.

Suma valorilor formaldehidei libere și grupelor metilol scade de la circa 90% în mediu alcalin, la circa 60% la terminarea condensării în mediu acid. Aceasta înseamnă că în afara formării produselor cu punți metileneterice se formează și produse cu punți metilenice, care nu deranjează dozarea formaldehidei libere + grupe metilol, cum se întîmplă în cazul produselor cu punți metileneterice. Așa cum s-a arătat mai sus, produsele cu punți metilenice nu pot fi însă decît cu greutăți moleculare mici ; este probabil ca o parte din produsele cu punți metilenice să existe sub formă dispersată în condensatele ureo-formaldehidice.

Produsele existente la sfîrșitul condensării de tip metilol, metileneterice sau metilenice au greutăți moleculare mici și anume în jur de 300 ; este probabil că, în afară de timpul scurt de condensare în mediu acid, să contribuie la aceasta și unele reacții de rupere ale catenelor în creștere, atît prin uree cît și prin formaldehidă (formoliză).

Partea experimentală

Materii prime folosite :
— uree tehnică ;
— formaldehidă tehnică, soluție apoasă de 30% ; conține 6,83% alcool metilic ;
— hidroxid de sodiu tehnic, soluție normală ;
— acid formic tehnic, soluție 20%.

Modul de lucru. S-a lucrat cu raport molar inițial U : F (U = uree, F = formaldehidă) 1 : 2,5 ; 1 : 2,25 și 1 : 2. În final raportul molar U : F a fost adus la 1 : 1,8, respectiv 1,5, prin adăugare suplimentară de uree, în ultimul stadiu al reacției, adică în mediu neutru sau slab alcalin.

*p*H-ul inițial al formaldehidei se ajustează cu hidroxid de sodiu normal la 9 — 9,5. Prima porțiune de uree s-a adăugat în formaldehidă la 20°, 50° sau 70°C și s-a continuat condensarea în unele cazuri la 50°C, în altele la 96°C, un timp care a variat de la 15 minute la 120 minute.

În acest timp *p*H-ul scade de la sine în jur de 7. După terminarea primului stadiu de condensare în mediu alcalin, se acidulează cu acid formic 20%, pînă la *p*H 4,5. Gradul de condensare în mediu acid s-a determinat prin proba de toleranță la acetat de sodiu, soluție 30% [8] și anume reacția de condensare s-a oprit, prin neutralizare și răcire, atunci cînd 5 cm^3 condensat s-au tulburat cu 8—9 cm^3 soluție acetat de sodiu 30% la 18—20°C. În cele mai multe cazuri condensarea în mediu acid a durat 25 minute. După atingerea acestui grad de condensare s-a neutralizat amestecul de reacție la *p*H 7 — 7,5 cu hidroxid de sodiu soluție normală. Se răcește amestecul la 40°C și se adaugă a doua porțiune de uree, astfel încît raportul molar U : F să fie 1 : 1,8 sau 1 : 1,5. Condensatele au fost apoi concentrate în vacuum, pînă la un conținut de 68 — 72% substanțe solide.

Condensate cu stabilitate bună în timp s-au obținut adăugînd a doua porțiune de uree la 40°C; aceste produse rămîn clare 4—5 zile după concentrare în vacuum și treptat devin opalescente fără însă să precipite. Adăugînd porțiunea a doua de uree la reflux sau la 70°C, se obțin condensate opalescente din prima zi după concentrare; opalescența însă nu crește și viscozitățile, urmărite în timp, nu depășesc pe cele ale produselor în care ureea s-a adăugat la 40°C.

Adăugarea primei porțiuni de uree în formaldehida adusă la *p*H 9 — 9,5, la temperaturi de 20°, 50° și 70°C, iar a doua porțiune de uree după stadiul de neutralizare și, la 40°C, conduce la produse finite cu proprietăți și stabilități apropiate prin conservare la temperaturi de 20 — 35°C.

În timpul condensării s-au determinat:

a) variația *p*H-ului (cu hîrtie indicator universal Merck);

b) conținutul în formaldehidă liberă prin extracția acesteia din amestec cu alcool izoamilic și apoi dozarea formaldehidei extrase cu sulfit de sodiu [7]; metoda dă rezultate comparabile cu cele ce se obțin în cazul determinării cu bisulfit [9];

c) conținutul în grupe metilol, după metoda indicată de de Jong [5];

d) conținutul în formaldehidă legată intermolecular, prin diferență (formaldehidă totală din care se scade formaldehida liberă și metilolică). Formaldehida liberă, metilolică și intermoleculară s-au calculat în formaldehidă și s-au raportat la formaldehida totală introdusă în reacție;

e) variația viscozității; măsurătorile de viscozitate s-au efectuat cu Rheo-viscozimetrul și numai pe probele luate în mediu acid și după neutralizarea finală, deoarece în primul stadiu al reacției mono- și dimetilol-ureea formate, cristalizează la 20°C, făcînd imposibilă determinarea. Scădere viscozității, așa cum se arată în fig. 1 — 13, se produce la adăugarea soluțiilor apoase de hidroxid de sodiu.

Pentru efectuarea determinărilor arătate mai sus (*a*—*e*) s-au luat probe în timpul condensării în modul următor:

1. Mediu alcalin: după dizolvarea primei porțiuni de uree, apoi o probă la 70°C, alta la atingerea temperaturii de 96°C și apoi încă trei probe la aceeași temperatură.

2. Mediu acid: o probă în momentul atingerii *p*H-ului 4,5, o probă la sfîrșitul condensării la *p*H 4,5 și intermediar încă 2—4 probe.

3. Mediu neutru: o probă la *p*H 7—7,5 și o probă după adăugarea restului de uree.

La trasarea curbelor (fig. 1—13) pe abscisă s-a notat timpul în minute, pe ordonata din stînga conținutul procentual de formaldehidă

Tabela 1

VARIAȚIA FORMALDEHIDEI LIBERE ȘI A GRUPELOR METILOL ÎN TIMPUL CONDENSĂRII UREEI CU FORMALDEHIDĂ, ÎN CONDIȚIILE DATE ÎN FIG. 1—13.

Raport molar		Conținut în CH_2O la sfîrșitul condensării alcaline			Conținut în CH_2O la terminarea acidulării			Conținut în CH_2O în timpul condensării acide			Conținut în CH_2O la sfîrșitul condensării în mediu acid			
U	F	*a***)	*b****)	*a* + *b*	*a*	*b*	*a* + *b*	*a*	*b*	*a* + *b*	*a*	*b*	*a* + *b*	Exper. din fig.
1	2,50	23,71	68,04	91,75	30,30	39,8	70,10	28,20	31,20	59,40	26,95	32,05	59,00	1
1	2,25	18,20	74,65	92,85	22,80	44,56	67,36	24,70	34,92	59,62	24,26	34,91	60,10	2
1	2,25	18,20	71,92	90,12	22,07	45,20	67,27	24,26	36,73	60,08	24,26	36,73	60,08	—
1	2,25	19,45	74,71	94,16	22,85	43,66	66,51	24,20	38,24	62,44	24,20	38,24	62,44	3
1	2,25	21,26	70,60	91,86	22,62	40,72	63,34	26,47	32,35	58,82	26,01	31,45	57,46	4
1	2,25	20,36	71,49	91,85	21,04	50,00	71,04	25,56	37,78	63,34	25,56	37,78	63,34	5
1	2,25	19,23	72,17	91,40	23,53	43,89	67,42	26,69	33,94	60,63	26,24	32,58	58,82	6
1	2,25	18,33	72,41	90,74	18,80	50,65	69,45	24,28	39,59	63,42	23,83	39,59	63,42	7
1	2,25	20,36	74,25	94,61	23,07	45,25	68,32	26,24	35,76	62,00	26,24	34,84	61,08	8
1	2,25	22,17	74,78	96,95	25,34	56,10	81,44	27,60	41,63	69,23	27,60	41,63	69,23	9*)
1	2	14,32	78,59	92,91	18,53	42,42	60,95	20,17	35,67	55,84	20,17	33,63	53,80	10
1	2	21,35	72,03	93,38	22,52	36,13	58,65	22,29	32,62	54,91	22,29	30,26	52,55	11
1	2	18,31	75,99	94,30	21,87	44,33	66,20	22,77	37,73	60,56	21,36	32,16	53,52	12
1	2	15,67	76,41	92,08	23,55	41,45	65,00	25,10	29,53	64,63	25,10	27,65	52,76	13

*) Din limitele largi date în brevet am ales condițiile arătate în fig. 9. **) CH_2O liberă, %. ***) CH_2O metilolică, %.

față de cantitatea totală de formaldehidă introdusă în reacție, iar pe ordonata din dreapta viscozitatea în cP.

S-au folosit următoarele notații la trasarea curbelor din fig. 1—13 :

O = formaldehidă liberă ;
Δ = formaldehidă metilolică ;
$\square$ = formaldehidă din legături intermoleculare ;
X = viscozitate.

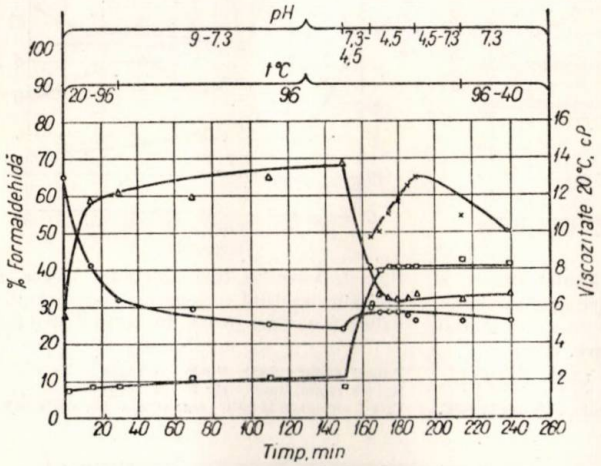


Fig. 1. Variația formaldehidei libere, a grupelor metilol, a legăturilor intermoleculare și a viscozității în timpul reacției de condensare.

Raport molar inițial U : F 1 : 2,5
Raport molar final U : F 1 : 1,8
Uree I adăugată la 20°C; faza alcalină două ore la 96°C.

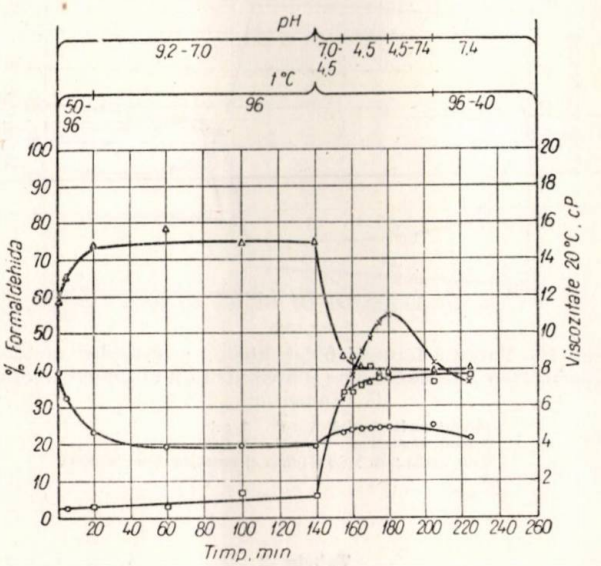


Fig. 2. Variația formaldehidei libere, a grupelor metilol a legăturilor intermoleculare și a viscozității în timpul reacției de condensare.

Raport molar inițial U : F 1 : 2,25
Raport molar final U : F 1 : 1,8
Uree I adăugată la 70°C; faza alcalină două ore la 96°C.

Pentru a se verifica variația conținutului în formaldehidă liberă prin păstrarea probelor, s-a urmărit în timp un condensat (experiența din fig. 7) preparat la raport molar final U : F de 1 : 1,8, așa cum rezultă din reacție, fără să fie concentrat în vacuum. S-a constatat că conținutul în formaldehidă liberă scade cu timpul, așa cum se arată în tabela 2.

Scăderea conținutului de formaldehidă liberă se datorește formării în continuare a derivaților metilolici, după adăugarea porțiunii a II-a de uree. Este cert că asemenea reacții se petrec și în timpul concentrării în vacuum a condensatelor pînă la un conținut în substanțe solide

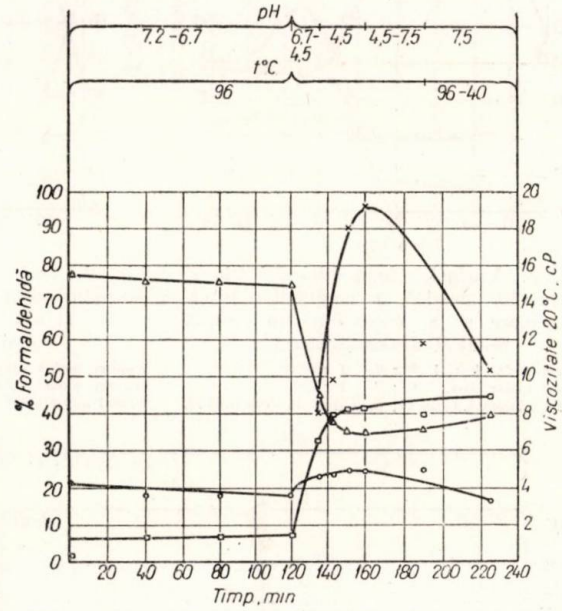


Fig. 3. Variația formaldehidei libere, a grupelor metilol, a legăturilor intermoleculare și a viscozității în timpul reacției de condensare.

Raport molar inițial U : F 1 : 2,25
Raport molar final U : F 1 : 1,8
Uree I adăugată la 50°C; faza alcalină două ore la 96°C.

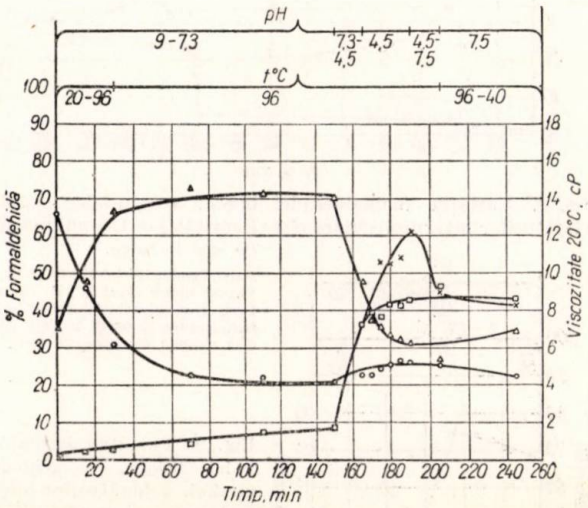


Fig. 4. Variația formaldehidei libere, a grupelor metilol, a legăturilor intermoleculare și a viscozității în timpul reacției de condensare.

Raport molar inițial U : F 1 : 2,25
Raport molar final U : F 1 : 1,8
Uree I adăugată la 20°C; faza alcalină două ore la 96°C.

de 60 — 70%. Din tabela 2 se vede că după 53 min de păstrare la 40°C proba are aceeași

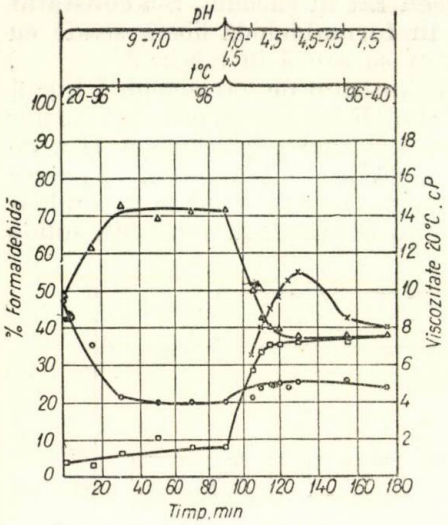


Fig. 5. Variația formaldehidei libere, a grupelor metilol, a legăturilor intermoleculare și a viscozității în timpul reacției de condensare.

Raport molar inițial U : F 1 : 2,25
Raport molar final U : F 1 : 1,8
Uree I adăugată la 20°C; faza alcalină o oră la 96°C.

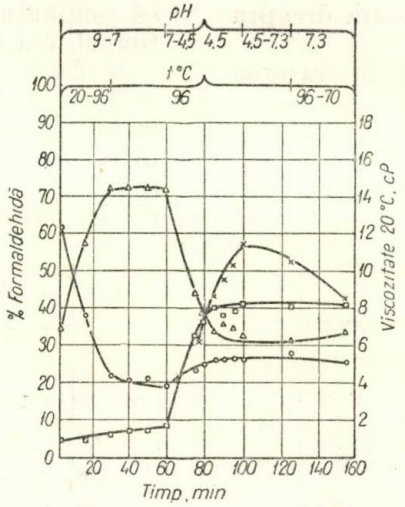


Fig. 6. Variația formaldehidei libere, a grupelor metilol, a legăturilor intermoleculare și a viscozității în timpul reacției de condensare.

Raport molar inițial U : F 1 : 2,25
Raport molar final U : F 1 : 1,8
Uree I adăugată la 20°C; faza alcalină 1/2 oră la 96°C.

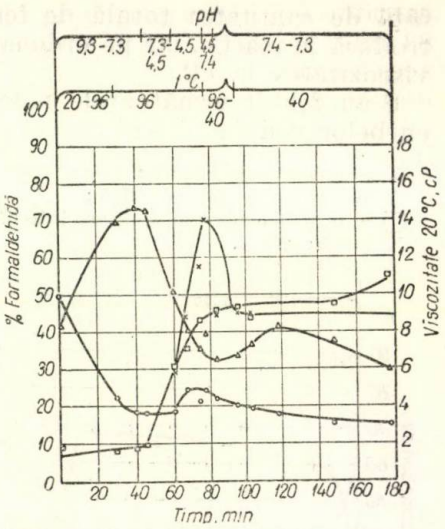


Fig. 7. Variația formaldehidei libere, a grupelor metilol, a legăturilor intermoleculare și a viscozității în timpul reacției de condensare.

Raport molar inițial U : F 1 : 2,25
Raport molar final U : F 1 : 1,8
Uree I adăugată la 20°C; faza alcalină 1/4 oră la 96°C.

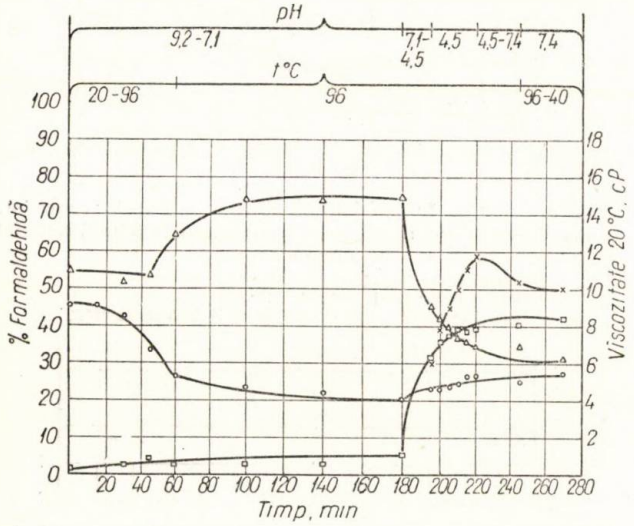


Fig. 8. Variația formaldehidei libere, a grupelor metilol a legăturilor intermoleculare și a viscozității în timpul reacției de condensare.

Raport molar inițial U : F 1 : 2,25
Raport molar final U : F 1 : 1,8
Uree I adăugată la 20°C; urcat temperatura la 96°C în 60 min; faza alcalină două ore la 96°C.

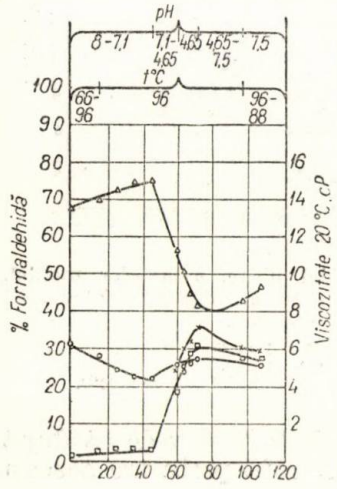


Fig. 9. Variația formaldehidei libere, a grupelor metilol, a legăturilor intermoleculare și a viscozității în timpul reacției de condensare (Brevet Vaughan adaptat în punctele unde nu erau date condiții exacte de lucru).

Raport molar inițial U : F 1 : 2,25
Raport molar final U : F 1 : 1,8
Uree I adăugată la 70°C; faza alcalină 1/2 oră la 96°C;
Uree II adăugată la 88°C.

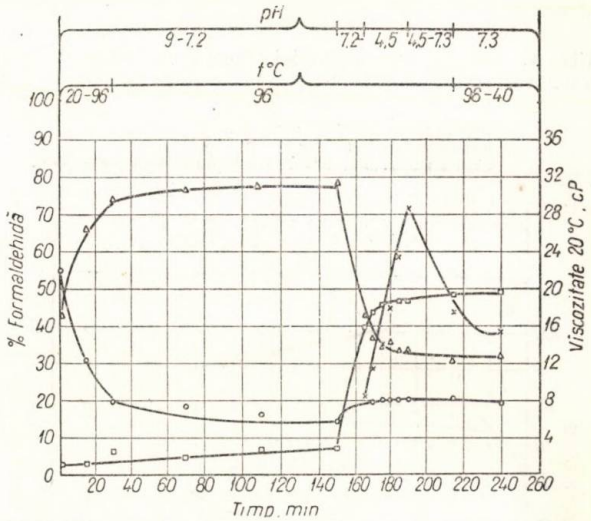


Fig. 10. Variația formaldehidei libere, a grupelor metilol, a legăturilor intermoleculare și a viscozității în timpul reacției de condensare.

Raport molar inițial U : F 1 : 2
Raport molar final U : F 1 : 1,8
Uree I adăugată la 20°C; faza alcalină două ore la 96°C.

Tabela 2

VARIAȚIA ÎN TIMP A CONȚINUTULUI ÎN FORMALDEHIDĂ LIBERĂ

Timp, min	Temperatura, °C	Formaldehidă liberă, %	Observații
0	40	20,11	Probă luată imediat după adăugarea porțiunii a II-a de uree
8	40	19,63	
23	40	17,93	
53	40	15,26	
83	40	15,26	
22 ore	20	9,69	

cantitate de formaldehidă liberă ca şi după 83 min, adică se atinge echilibrul de reacţie la această temperatură. Prin păstrarea probei mai departe la temperatura de 20°C, formaldehida liberă scade încă prin stabilirea unui nou echilibru la această temperatură. Aceasta înseamnă că reacţiile de echilibru arătate în [8] ca ipoteze au într-adevăr loc şi sînt deplasate spre dreapta în această fază a reacţiei de condensare :

$$H_2N-CO-NH-CH_2OH+CH_2O \rightleftharpoons HOCH_2-NH-CO-NH-CH_2OH$$

S-a constatat, de asemenea, că şi în produsele concentrate în vacuum cantitatea de formaldehidă liberă scade, mai repede în intervalul de 10—15 zile de la concentrare şi apoi aproape neglijabil, după cum se arată în tabela 3.

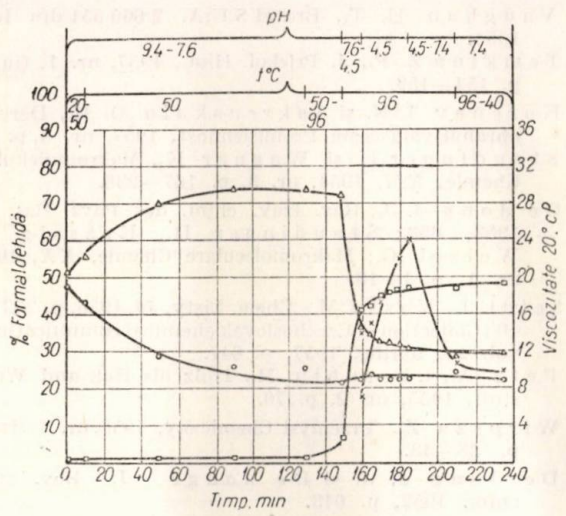


Fig. 11. Variaţia formaldehidei libere, a grupelor metilol, a legăturilor intermoleculare şi a viscozităţii în timpul reacţiei de condensare.

Raport molar iniţial U : F 1 : 2
Raport molar final U : F 1 : 1,8
Uree I adăugată la 20°C; faza alcalină două ore la 50°C.

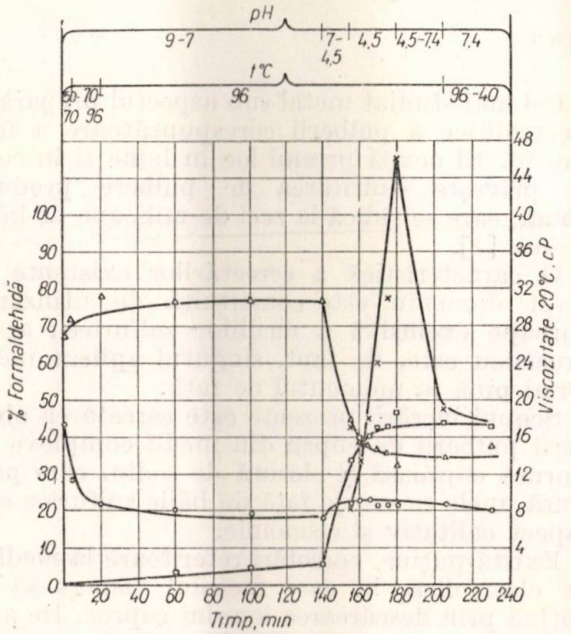


Fig. 12. Variaţia formaldehidei libere, a grupelor metilol, a legăturilor intermoleculare şi a viscozităţii în timpul reacţiei de condensare.

Raport molar iniţial U : F 1 : 2
Raport molar final U : F 1 : 1,8
Uree I adăugată la 50°C; faza alcalină două ore la 96°C.

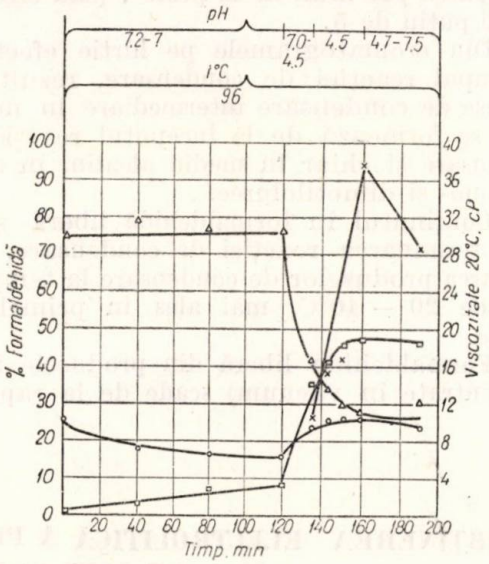


Fig. 13. Variaţia formaldehidei libere, a grupelor metilol, a legăturilor intermoleculare şi a viscozităţii în timpul reacţiei de condensare.

Raport molar U : F 1 : 2
Uree I adăugată la 70°C; faza alcalină două ore la 96°C.

Tabela 3

SCĂDEREA CONTINUTULUI ÎN FORMALDEHIDĂ LIBERĂ LA PRODUSELE CONCENTRATE ÎN VACUUM (circa 70% subst. solide)

Formaldehida liberă imediat după concentrare, %	Formaldehida la păstrare, %	Raport molar final, U : F
2,33	1,7 după 10 zile	1 : 1,8
2,50	1,7 după 10 zile	1 : 1,8
1,30	0,75 după 12 zile	1 : 1,5
1,40	0,80 după 10 zile	1 : 1,5

Concluzii

1. Se pot obţine condensate ureo-formaldehidice, solubile în apă şi stabile în timp (peste 90 zile), la raporturi molare uree : formaldehidă de 1 : 1,8, respectiv 1 : 1,5, în următoarele condiţii : *a*) prin adăugarea ureei în două porţiuni ; *b*) începerea condensării în mediu alcalin şi terminare în acid ; *c*) adăugare de stabilizatori.

2. Proporţia între formaldehida liberă, grupele metilol metileneterice şi metilenice nu poate fi stabilită în timpul reacţiei de condensare, deoarece o dată cu grupele metilol se

dozează şi grupele metileneterice şi, în parte, grupele metilol eterificate. Aşa se explică de ce se obţine cam acelaşi raport între formaldehida liberă şi grupele metilol în cele mai diferite condiţii de lucru, la condensarea ureei cu formaldehida.

3. Conţinutul în formaldehidă liberă creşte în timpul reacţiei de condensare, odată cu schimbarea *p*H-ului, de la peste 7 (sau circa 7) la mai puţin de 5.

4. Din cromatogramele pe hîrtie efectuate în timpul reacţiei de condensare, rezultă că produse de condensare intermediare în număr mare se formează de la începutul reacţiei de condensare şi chiar în mediu alcalin, în afară de mono- şi dimetiloluree.

5. Conţinutul în formaldehidă liberă scade după terminarea reacţiei de condensare, prin păstrarea produselor de condensare la temperatura de 20 — 40°C, mai ales în primele 24 de ore.

6. Formaldehida liberă din produsele finite (concentrate în vacuum) scade de la raportul molar uree : formaldehidă 1 : 2,5 către 1 :1,5, de la peste 4% la circa 0,8%.

BIBLIOGRAFIE

1. Vaughan H. T., Brevet S.U.A. 2 669 551 din 16/2, 1954.
2. Temkina Z. P., J. Priclad. Him., 1957, nr. 1, (ian.), p. 154—159.
3. Korenev I. N. şi Sakrenskaia O. M., Derevoobrabatîvaiusceaia Promîşlennost, 1957, nr. 8, p. 21.
4. Staudinger H. şi Wagner K., Makromolekulare Chemie, *XII*, 1954, nr. 3, p. 167—235.
5. De Jong J. J., Rev. trav. chim. des Pays Bas, *72*, 1953, 653; Staudinger H., Krässig H., Welzel G., Makromoleculare Chemie, *XX*, 1956, nr. 1, p. 1—18.
6. Seidl J., Vasta M., Chem. Listy, *50*, 1956, p. 2031—40; Collection of Czechoslovak chemical comunications, vol. *22*, aprilie, 1957, p. 647.
7. Petz A., Cherubin M., Holz als Roh-und Werkstoff, 1955, nr. 2, p. 70.
8. Wirpsza Z., Przemysl Chemiczny, 1958, nr. 1 (ian.), p. 38—43.
9. De Jong J. J. şi De Jonge J, Rev. trav. chim. 1952, p. 643.

OBŢINEREA ELECTROLITICĂ A PULBERII DE CUPRU DIN SOLUŢII CLORHIDRICE DE IONI COMPLECŞI MONOVALENŢI

Ing. I. Crişan

O dată cu apariţia noii ramuri a industriei moderne — metalurgia pulberilor — s-a ivit necesitatea obţinerii cantităţilor mari de pulberi metalice.

Printre metodele de preparare, metoda electrochimică este una dintre cele mai importante şi tinde să le substituie pe celelalte, datorită unor avantaje deosebite; printre acestea, se pot cita posibilitatea obţinerii produsului finit în stare pură, uniformitatea granulometrică şi structurală etc.

În literatură există lucrări numeroase care se referă la prepararea electrolitică a pulberilor metalice. În secolul trecut, cînd fenomenul era privit sub aspectul aplicaţiilor în galvanostegie, cercetările aveau drept scop înlăturarea lui [1].

Ulterior, procesul de depunere dispersă a început să capete aplicaţii practice, datorită necesităţilor ivite în industrie pentru utilizarea pulberilor metalice. Concomitent au existat preocupări numeroase în vederea elucidării mecanismului de depunere dispersă şi fundamentării teoretice a acestui proces.

În legătură cu mecanismul depunerii pulverulente a metalelor, există mai multe teorii deosebite între ele. Se pot cita între acestea, teoria ionilor autocomplecşi [2], teoria epuizării filmului catodic [3] şi teoria reducerii secundare [4].

Cel mai studiat metal sub aspectul preparării electrolitice a pulberii corespunzătoare a fost cuprul. El ocupă primul loc în lume şi în ceea ce priveşte cantitatea de pulbere produsă anual, care se ridică la zeci de milioane de kilograme [1].

O caracteristică a cercetărilor existente în acest domeniu este constituită de utilizarea aproape exclusivă a mediilor sulfurice; acest procedeu este, de fapt, singurul aplicat industrial pînă în momentul de faţă.

Scopul lucrării prezente este cercetarea obţinerii pulberii de cupru din medii complexe de clorură cuproasă şi clorură de sodiu, care prezintă unele avantaje faţă de băile sulfurice sub aspect calitativ şi economic.

Există puţine cercetări referitoare la mediile de electroliză, în care metalul dispers să se obţină prin descărcarea ionului cupros. De asemenea, rafinarea cuprului din soluţii cuproase clorhidrice a fost cercetată insuficient. Încercări în acest sens au fost efectuate de Fedotiev P. P., Engelhardt V. şi Hosenfeld M. [6], însă rezultatele lor — deşi par să aibă un caracter pozitiv — nu au căpătat aplicaţii industriale din cauza unor dificultăţi tehnice, care, în stadiul actual, nu mai constituie o piedică.

Cercetarea obţinerii electrolitice a pulberii de cupru din medii monovalente a început chiar

spre sfîrșitul secolului trecut [7, 8]. Rezultatele cele mai interesante au fost obținute de Stender și Fedotiev [5], care au preparat pulberea de cupru din anozi de alamă în soluții de acid clorhidric.

Partea experimentală

1. Electrolitul

Toate soluțiile supuse electrolizei au fost preparate prin dizolvarea clorurii cuproase în soluție de clorură de sodiu.

În timpul dizolvării se formează la început complexul $[CuCl_2]Na$, iar la un exces de sare alcalină, complexul $[CuCl_3]Na_2$. S-a adăugat totdeauna și HCl, pînă la un pH apropiat de 3. Complexul acid format $[CuCl_2]H$, fiind puternic disociat [9] are rolul de a stabiliza soluția, menținînd un pH care împiedică hidroliza sării. În contact cu aerul, la suprafața soluției apare o pojghiță verde, care după un timp cade, se formează alta și așa mai departe, pînă la consumarea întregii cantități de acid; reacția este următoarea:

$$2CuCl + 2HCl + {}^1/_2O_2 \rightarrow 2CuCl_2 + H_2O$$

Din acest motiv soluția trebuie păstrată în vase închise.

2. Procesele la electrozi

Fenomene catodice. Acestea constau în descărcarea simultană a ionilor de cupru și a celor de hidrogen. Pentru aceeași densitate de curent, depunerea pulverulentă nu are loc imediat după închiderea circuitului electrolizei, ci după trecerea unui anumit timp. La început se depune cupru compact și numai după 4—20 s apare pulberea, concomitent cu o degajare bruscă de hidrogen.

Durata acestui timp inițial depinde, în principal, de valoarea densității de curent și de concentrația soluției în cupru, așa după cum se poate constata din tabela 1.

Tabela 1

INFLUENȚA CONCENTRAȚIEI ELECTROLITULUI ȘI A DENSITĂȚII DE CURENT ASUPRA TIMPULUI DE APARIȚIE A PULBERII DE CUPRU

Concentrația electrolitului în CuCl, g/l Soluția conține 290 g/l NaCl și 4,3 g/l HCl	Densitatea de curent, A/dm²	Timpul scurs pînă la apariția pulberii, s
65	3	17
	12	6
10	3	10
	12	4

În primele minute, hidrogenul se degajă foarte intens, dar degajarea scade pe măsura acumulării pulberii pe catod, deci prin mărirea suprafeței reale a electrodului (respectiv micșorarea densității curentului).

Este important de remarcat că, prin ridicarea densității curentului la anumite valori, concomitent cu pulberea apare pe catod un precipitat galben de hidroxid cupros, care impurifică produsul obținut. Din tabela 2 se observă că aceste valori depind în mare măsură de cantitatea de acid prezentă în electrolit.

Tabela 2

INFLUENȚA ACIDITĂȚII ASUPRA VALORII DENSITĂȚII DE CURENT LA CARE APARE HIDROXID ÎN SPAȚIUL CATODIC, ÎN CAZUL ELECTROLIZEI UNEI SOLUȚII CU CONCENTRAȚIA 13 g/l Cu și 290 g/l NaCl

Cantitatea de acid clorhidric, g/l	1,0	4,3	10
Valoarea limită a densității de curent, A/dm²	8	13	17

Motivul apariției precipitatului este epuizarea filmului catodic în ioni de hidrogen la densități mari de curent, deci ridicarea pH-ului peste valoarea corespunzătoare precipitării ionului cupros.

În legătură cu procesele catodice, este interesant să se știe dacă ionul de cupru, atunci cînd se descarcă, este liber în soluție sau este legat în anionul complex. Pentru aceasta, este necesar să se cunoască gradul de disociere al complexului.

Disocierea se produce în trepte:

$$[CuCl_3]Na_2 \rightleftarrows [CuCl_3]Na^- + Na^+$$
$$[CuCl_3]Na^- \rightleftarrows [CuCl_3]^{2-} + Na^+$$
$$[CuCl_3]^{2-} \rightleftarrows [CuCl_2]^- + Cl^-$$
$$[CuCl_2]^- \rightleftarrows CuCl + Cl^-$$
$$CuCl \rightleftarrows Cu^+ + Cl^-$$

Gradul de disociere [9], respectiv constanta de instabilitate a acestui complex slab și foarte disociat:

$$\frac{[Cu^+][Cl^-]^2}{[CuCl_2]^-}$$

este destul de mare 3.10^{-6} și mult mai mare decît la complexul cianic al cuprului, 1.10^{-16}. Acest fapt explică următoarele observații experimentale:

a) depunerea compactă are loc, pentru soluțiile concentrate, pînă în jurul valorii de 3 A/dm², deci aproape la fel ca și în cazul soluțiilor de sulfat de cupru și foarte diferit de cele de cianură;

b) fierul metalic deplasează ușor cuprul din mediul clorhidric, ceea ce nu se întîmplă în soluția de cianură;

c) soluția conține o cantitate remarcabilă de ioni cuprici, care se pot doza prin metode iodometrice cu tiosulfat; potențialul catodului este evident influențat atît de concentrația ionilor Cu^+, $[CuCl_2]^-$, cît și de concentrația ionilor Cu^{2+}.

Fenomene anodice. Acestea sînt complexe. Este cunoscut faptul că cuprul formează ioni cu

valențe diferite. Valorile potențialelor normale, față de electrodul standard de hidrogen, sînt :

$$Cu \rightarrow Cu^{+} = 0{,}521\ V;$$
$$Cu \rightarrow Cu^{2+} = 0{,}337\ V;$$
$$Cu^{+} \rightarrow Cu^{2+} = 0{,}153\ V.$$

S-ar părea că reacția cea mai frecventă ar trebui să fie ultima, datorită potențialului mic la care poate să decurgă, însă cantitatea de pulbere anodică găsită ca rezultat al ei ($2Cu^{+} \rightarrow Cu + Cu^{2+}$) este prea mică pentru ca să aibă importanță. Nici cea de a doua reacție nu este importantă față de prima, care — după cum s-a constatat experimental (prin dozarea Cu^{+}) este preponderentă. Valoarea potențialului anodic este suficient de mare pentru a permite dizolvarea în ioni cuproși, din cauza posibilității imediate de trecere a acestor ioni în complexul respectiv.

Încercările orientative de a obține pulbere din acest mediu au arătat o creștere mare a tensiunii la bornele cuvei de electroliză.

Cauza acestui fenomen s-a studiat polarizînd anodul în diferite condiții. Pentru aceste condiții, s-au trasat curbele de polarizare din fig. 1—5. În timpul polarizării, s-a constatat că anodul de cupru se pasivează. Cauza acestei pasivări este formarea unei pelicule de clorură cuproasă în jurul anodului. La densități mari de curent, procesul de dizolvare anodică fiind foarte intens, viteza de formare a clorurii cuproase este mai mare decît viteza ei de dizolvare în complexul respectiv și, din această cauză, rămîne pe anod. În momentul saltului mare de potențial, de ordinul volților, se observă chiar cu ochiul liber o peliculă albă pe anod și o degajare puternică de clor și oxigen. Această peliculă nu se dizolvă decît în HCl sau în sărurile lui.

Utilizînd metoda compensației, s-au măsurat potențialele anodice în funcție de densitatea de curent și s-au trasat curbele de polarizare. Studierea curbelor de polarizare arată că totdeauna tensiunea de pasivare crește cu densitatea de curent.

Figura 1 arată că pasivarea este mai evidentă în soluții bogate în cupru. Pasivarea depinde mult de caracterul suprafeței anodului, apărînd mult mai ușor la anodul de cupru laminat (fig. 2).

Valoarea pasivării scade mult cu creșterea temperaturii (fig. 3), aceasta mărind viteza de dizolvare a CuCl în complexul solubil.

Scăderea polarizării este produsă și de o concentrație mare în NaCl sau HCl, care solubilizează repede clorura cuproasă formată, iar agitarea, pe lîngă uniformizarea concentrației ionilor, înlătură totodată — mecanic — sarea insolubilă formată.

Concluzia practică ce reiese din aceste considerente este aceea că, pentru a evita cît mai mult apariția pasivării, trebuie să se lucreze cu o suprafață anodică mare, în soluții sărace în ioni de cupru și bogate în NaCl și HCl, la temperatură ridicată și, mai ales, prin agitare puternică. Aspectul curbelor reprezentate anterior este în general reproductibil, dar punctele maxime și minime variază, deoarece în afară de densitatea de curent, temperatură și concentrație, potențialul anodului mai depinde și de alți factori, care în general nu pot fi menținuți constanți.

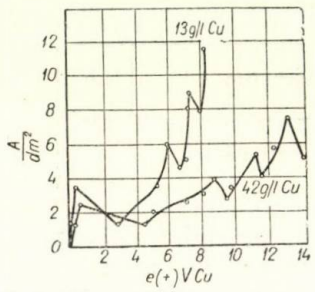


Fig. 1. Influența concentrației cuprului din electrolit asupra pasivării anodice, în cazul electrolizei unei soluții ce conține 290 g/l NaCl și 4,3 g/l HCl, la temperatura de 28°C.

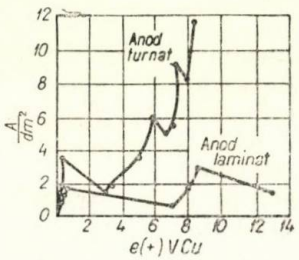


Fig. 2. Influența caracterului suprafeței anodului asupra pasivării sale, în cazul electrolizei la 28°C a unei soluții ce conține 290 g/l NaCl, 4,3 g/l HCl și 13 g/l Cu.

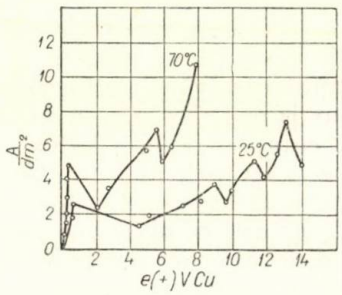


Fig. 3. Influența temperaturii asupra pasivării anodice în cazul electrolizei unei soluții ce conține 290 g/l NaCl, 4,3 g/l HCl și 42 g/l Cu.

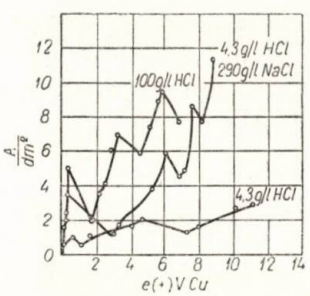


Fig. 4. Influența concentrației clorurii de sodiu și a acidului clorhidric asupra pasivării anodice în cazul electrolizei la 28°C a unei soluții ce conține 13 g/l Cu.

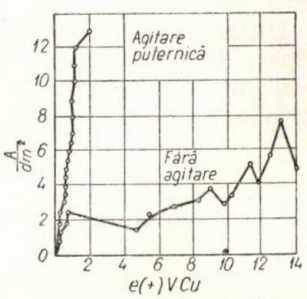


Fig. 5. Influența agitării asupra pasivării anodice în cazul electrolizei la 28°C a unei soluții ce conține 290 g/l NaCl, 4,3 g/l HCl și 42 g/l Cu.

3. Obținerea pulberilor

S-a folosit o instalație obișnuită de electroliză compusă dintr-o sursă de curent continuu, reostat, ampermetru, voltmetru și un vas de electroliză cu o capacitate de doi litri. Drept electrozi au servit doi cilindri concentrici din tablă de cupru pur, distanța între ei fiind de 15 mm. Suprafața catodului (cilindrul interior) era de 1 dm^2, iar a anodului de 2 dm^2. Suprafața anodului a fost în așa fel aleasă, încît pentru o durată a electrolizei de o oră, soluția să nu se îmbogățească în mod sensibil în ioni de cupru, ținîndu-se seamă că randamentul anodic este mai mare decît cel catodic pentru densitățile de curent folosite la depunerea dispersă. Tensiunea la bornele cuvei de electroliză a variat între 0,49 și 0,9 V, lucrîndu-se cu agitarea mecanică a electrolitului. Pulberea s-a înlăturat de pe catod prin scuturare la interval de cinci minute. La sfîrșitul electrolizei ea a fost separată repede de electrolit, printr-un orificiu situat la partea inferioară a electrolizorului, deoarece — în contact cu electrolitul — pulberea se corodează destul de intens.

Dizolvarea cuprului în HCl este posibilă, deoarece în acest mediu nu se formează ionul Cu^{2+}, ci anionul complex $[CuCl_2]^-$. De asemenea, sub influența aerului are loc reacția de corodare $Cu + 2HCl + 1/2\ O_2 \longrightarrow CuCl_2 + H_2O$.

Pulberea a fost spălată cu apă acidulată. Prin spălare cu apă obișnuită, complexul se desface regenerînd CuCl albă, foarte fină, care se prinde aderent de particulele de cupru, impurificîndu-le. S-a spălat rapid cu HCl 0,1 *n*, pînă la dispariția ionilor de cupru și apoi cu apă pe filtru cu vid, pînă la dispariția ionilor de clor.

Ultima spălare s-a făcut cu alcool, iar uscarea în termostat la 50°C. Pulberea obținută din electrolitul clorhidric, în care oxizii de cupru sînt foarte solubili, are un grad mare de puritate; pentru a i-l putea păstra, trebuie să se accelereze la maximum operațiile prin care acesta se poate forma, adică spălarea și uscarea și — mai ales — trebuie să se aibă în vedere ca, contactul pulberii cu apa să fie cît mai scurt [3].

S-a cercetat influența diferiților parametri asupra caracteristicilor calitative și economice ale pulberii.

a) **Randamentul de curent.** Pentru condițiile în care s-a lucrat, randamentul catodic nu a putut fi determinat precis. Electrolitul a fost în contact cu atmosfera și analizele au arătat prezența unor cantități importante de ioni cuprici, pe lîngă cei cuproși.

Pentru dozarea ionilor cuprici s-a folosit metoda volumetrică de titrare cu tiosulfat a iodului din KI pus în libertate de către Cu^{2+}. Cantitatea ionilor cuproși s-a determinat prin diferență, cunoscînd cantitatea ionilor cuprici și a cuprului total dozat electrogravimetric după oxidare cu acid azotic. Rezultatele diferitelor probe, prezentate în tabela 3, arată că, în condițiile în care s-a lucrat, cantitatea ionilor bivalenți variază în timpul păstrării soluției și în decursul unei electrolize.

Tabela 3

VARIAȚIA CANTITĂȚII DE IONI CUPRICI ȘI CUPROȘI ÎNTR-O SOLUȚIE CARE CONȚINE 13 g/l Cu, 290 g/l NaCl și 4,3 g/l HCl, la 28 °C, CU O SUPRAFAȚĂ DE 200 cm^2 ÎN CONTACT CU AERUL

Nr. crt.	Proba analizată	Cantitatea de Cu, g/l	
		Cu^+	Cu^{2+}
1.	După 5 min de la prepararea soluției	11,4	1,22
2.	După 24 ore de la prepararea soluției păstrată în sticlă acoperită	8,31	4,30
3.	Luată de lîngă catod, după 5 min de electroliză la densitatea catodică de 6 A/dm^2	10,36	2,31
4.	Luată de lîngă catod după 60 min de electroliză la 6 A/dm^2	12,13	0,87
5.	Luată de lîngă anod după 5 min de electroliză la 1 A/dm^2 (agitare slabă)	8,54	4,12
6.	Luată de lîngă anod după 60 min de electroliză la 1 A/dm^2	11,75	1,23
7.	Luată din electrolit la 5 min după încetarea electrolizei la densitatea catodică de curent de 2 A/dm^2 și densitatea anodică de 1 A/dm^2	11,15	1,85

Deși aproximative, valorile găsite pentru randamentul catodic sînt — totuși — mai mici decît cele pentru randamentul anodic și, evident, mai mici decît 100%. Prima observație duce la concluzia verificată experimental, că electrolitul se îmbogățește în cupru, ceea ce influențează calitatea pulberii, iar a doua arată că, în pelicula de lîngă catod, concentrația efectivă a ionilor de cupru este insuficientă pentru a permite aplicarea densității de curent respective. Egalarea randamentelor se poate realiza prin folosirea anozilor mixți din cupru și grafit. În caz contrar, trebuie ca periodic să se extragă o parte din electrolit, care să fie înlocuită cu soluția corespunzătoare de NaCl și HCl.

b) **Consumul specific de energie.** S-a cercetat influența densității de curent, a concentrației cuprului și acidului în electrolit, cum și a temperaturii asupra consumului specific de energie, calculat pe baza cantității de curent, a tensiunii și a greutății pulberii obținute.

Influența densității de curent și a concentrației cuprului. Această influență este ilustrată de datele din fig. 6 și 7.

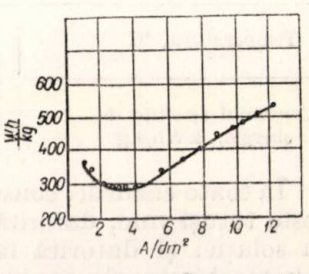


Fig. 6. Variația consumului specific de energie, în funcție de densitatea de curent, la obținerea electrolitică a pulberii de cupru dintr-o soluție ce conține 290 g/l NaCl, 4,3 g/l HCl și 13 g/l Cu, la temperatura de 28°C.

Figura 6 arată o scădere a consumului specific de energie cu ridicarea densității de curent pînă la o valoare a acesteia la care nu se mai

depune cupru compact şi apoi o creştere, datorită degajării tot mai abundente de hidrogen.

Invers, influenţa concentraţiei cuprului (fig.7) se manifestă printr-o scădere uşoară a consumului specific de energie, pînă la un minim care corespunde începutului cristalizării compacte a

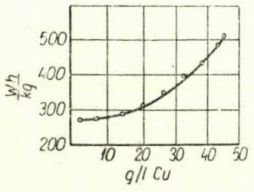


Fig. 7. Variaţia consumului specific de energie, în funcţie de concentraţia cuprului la obţinerea electrolitică a pulberii de cupru dintr-o soluţie ce conţine 290 g/l NaCl şi 4,3 g/l HCl, la temperatura de 28°C şi densitatea catodică de curent de 4 A/dm².

cuprului. Creşterea se datoreşte măririi cantităţii de cupru compact şi micşorării cantităţii de pulbere.

Influenţa concentraţiei acidului clorhidric. Datele din tabela 4 arată o scădere, urmată de o creştere a consumului specific de energie cu mărirea cantităţii de acid.

Tabela 4

INFLUENŢA CONCENTRAŢIEI ACIDULUI CLORHIDRIC LA ELECTROLIZA UNEI SOLUŢII CONŢINÎND 13 g/l Cu, 290 g/l NaCl la 28°C şi DENSITATEA CATODICĂ DE CURENT DE 4 A/dm²

Concentraţia HCl, g/l	4,3	10	20	30	40	50
Consumul specific de energie, kWh/kg	0,290	0,282	0,278	0,278	0,283	0,296

Scăderea consumului de energie este favorizată de mărirea conductibilităţii soluţiei mai bogate în acid, dar este apoi anulată de efectul tot mai mare al descărcării ionilor de hidrogen. Din acest motiv şi ţinînd seamă, de asemenea, că acidul clorhidric concentrat este volatil, mai scump şi corosiv, se recomandă să se lucreze în domeniul 10—15 g/l HCl.

Influenţa temperaturii. Rezultatele înscrise în tabela 5 arată că ridicarea temperaturii acţionează la fel cu ridicarea concentraţiei cuprului, adică produce o scădere a consumului specific de energie, mărind conductibilitatea şi viteza de difuziune.

Tabela 5

INFLUENŢA TEMPERATURII ASUPRA CONSUMULUI SPECIFIC DE ENERGIE LA ELECTROLIZA UNEI SOLUŢII CARE CONŢINE 290 g/l NaCl, 4,3 g/l HCl şi 13 g/l Cu, LA DENSITATEA CATODICĂ DE CURENT DE 4 A/dm²

Temperatura, °C	5	28	70
Consumul specific de energie, kWh/kg	0,392	0,290	0,231

În toate cazurile, consumul specific de energie este totuşi mic, datorită conductibilităţii bune a soluţiei şi datorită faptului că echivalentul electrochimic al cuprului descărcat din ioni monovalenţi este mare, dublu faţă de cel din ioni bivalenţi.

c) **Greutatea volumetrică.** Pentru determinarea greutăţii volumetrice s-au tasat 10 g de pulbere într-un cilindru gradat, pînă la un volum constant.

Influenţa densităţii de curent. Datele înscrise pe diagrama din fig. 8 arată o scădere continuă a greutăţii volumetrice cu ridicarea densităţii de curent, datorită particulelor care devin tot mai fine.

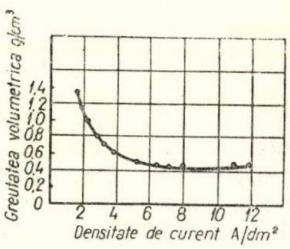


Fig. 8. Variaţia greutăţii volumetrice a pulberii de cupru în funcţie de densitatea curentului la electroliza unei soluţii conţinînd 290 g/l NaCl, 4,3 g/l HCl şi 13 g/l Cu, la 28°C.

Influenţa concentraţiei cuprului. Cercetînd rezultatele din fig. 9, se constată că efectul măririi concentraţiei cuprului asupra formei şi dimensiunilor particulelor (care influenţează direct greutatea volumetrică) este mare. Greutatea volumetrică creşte cu creşterea concen-

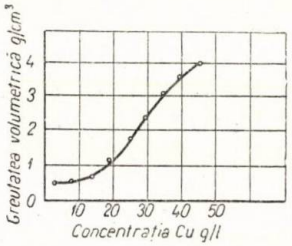


Fig. 9. Variaţia greutăţii volumetrice a pulberii de cupru în funcţie de concentraţia cuprului. Soluţia: 290 g/l NaCl, 4,3 g/l HCl, la 28°C şi densitatea catodică de curent de 4 A/dm².

traţiei cuprului, deoarece se măresc dimensiunile particulelor de pulbere.

d) **Compoziţia granulometrică.** S-a determinat compoziţia granulometrică a pulberii prin cernerea a 10—15 g pulbere timp de 15 min la un vibrator electric.

Influenţa concentraţiei cuprului. Rezultatele înscrise pe diagrama din fig. 10 arată un procent maxim al fracţiunii cu dimensiunea minimă a granulei, pentru o anumită condiţie de lucru,

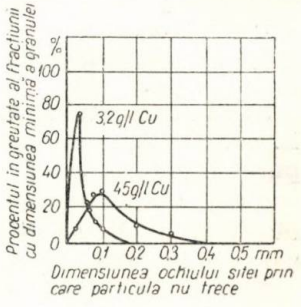


Fig. 10. Efectul concentraţiei cuprului în electrolit asupra mărimii granulelor de pulbere obţinută prin electroliza unei soluţii ce conţine 290 g/l NaCl, 4,3 g/l HCl, la temperatura de 28°C şi densitatea catodică de curent de 4 A/dm².

ceea ce arată că metoda electrolitică de obţinere a pulberii permite şi o reglare a uniformităţii produsului. Se mai observă că procentajul pulberii fine (dimensiunea particulei pînă la 0,088 mm) scade cu creşterea concentraţiei cuprului.

Comparație privind metodele de obținere a pulberii de cupru din mediu clorhidric și din mediu sulfuric. Pentru a constata avantajul metodei expuse în lucrarea prezentă, față de metoda electrolizei sulfaților, aplicată industrial, s-a studiat obținerea prin ambele metode a unei pulberi de cupru asemănătoare în ce privește compoziția granulometrică și greutatea volumetrică. Rezultatele sînt expuse în tabela 6 și arată un consum mic de energie în cazul metodei clorhidrice, prin care se obține și o pulbere mai pură.

Tabela 6

PRINCIPALII PARAMETRI DE COMPARAȚIE A METODELOR DE OBȚINERE ELECTROLITICĂ A PULBERII DE CUPRU DIN SOLUȚII CLORHIDRICE ȘI SULFURICE, LA TEMPERATURA DE 28°C

Parametrul	Mediul cupros	Mediul cupric
Compoziția electrolitului	20 g/l CuCl 290 g/l NaCl 4,3 g/l HCl	70 g/l $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 150 g/l H_2SO_4
Densitatea catodică de curent, A/dm²	7	20
Densitatea anodică de curent, A/dm²	3,5	8
Consumul specific de energie, kWh/kg	0,400	1,310
Randamentul de curent, %	88	84,2
Conținutul în cupru al pulberii, %	98	70
Greutatea volumetrică, g/cm³	0,6	0,6
Pulbere fină cu dimensiunea maximă de 0,088 mm, %	84	86

Concluzii

1. Obținerea pulberii de cupru din soluții clorhidrice se complică prin instabilitatea băilor datorită hidrolizei, prin formarea ionilor de valențe diferite și, mai ales, prin pasivarea anozilor. Primele două dificultăți se pot înlătura izolînd electrolitul de contactul cu atmosfera (cu un strat de ulei) și adăugînd 5—15 g/l HCl, iar a treia — pasivarea anodică — se evită dacă se lucrează cu densități mici anodice de curent (suprafață anodică mare), sau cu soluții diluate în cupru și concentrate în NaCl și, mai ales, cu o puternică agitare sau recirculare a electrolitului.

2. Caracteristicile principale ale pulberii, adică greutatea volumetrică și compoziția granulometrică, pot fi influențate prin varierea condițiilor de lucru. Astfel, greutatea volumetrică și mărimea medie a particulei crește cu mărirea concentrației cuprului și cu scăderea densității curentului.

3. Consumul specific de energie scade cu ridicarea densității de curent pînă la 0,290 kWh/kg și apoi crește.

4. Intensificarea procesului catodic prin ridicarea densității de curent este limitat de creșterea *p*H-ului în pelicula adiacentă catodului, care provoacă hidroliza.

5. O pulbere bună pentru scopuri metalurgice se poate obține în următoarele condiții optime: NaCl aproximativ 300 g/l, HCl aproximativ 10—15 g/l, Cu 15 g/l, densitatea de curent 4—12 A/dm².

Periodic, după calculele stoechiometrice, se va înlocui HCl pierdut și în cazul cînd se lucrează cu anozi micști, se va corecta soluția, îmbogățită în cupru în timpul electrolizei, prin înlocuirea unei părți din electrolit cu un volum egal de soluție de NaCl. În felul acesta, se obțin ca produși secundari săruri de cupru.

Densitatea anodică de curent trebuie să fie cît mai mică — sub 1 A/dm² — și se poate mări la 3 A/dm² numai prin agitare. Este recomandabilă recircularea electrolitului pentru evitarea pasivării și corectarea ușoară a băii. Consumul specific de energie este în jurul a 0,4 kWh/kg, iar procentul particulelor fine, (sub 0,088 mm) peste 70%. Pulberea se separă de electrolit la interval de o oră, se spală cu apă acidă și se usucă în vid la 50°C.

6. Comparînd cele două procedee de obținere electrolitică a pulberii de cupru, se observă că procedeul de obținere din mediu clorhidric, cu toate dificultățile tehnice impuse de pasivarea anozilor, este superior celui din mediu sulfuric, datorită consumului mic de energie cauzat de echivalentul electrochimic dublu și de conductibilitatea bună a soluției. De asemenea, produsul obținut are o puritate ridicată.

BIBLIOGRAFIE

1. Kudra O. și Ghitman E., „Elektroliticeskoe polucenie metalliceskih poroșkov", Kiev, 1952, p. 137.
2. Kudra O., Jurn. Priklad. Him., 5, 121, 1953; Kudra O și Ghitman E., Jurn. Priklad. Him. 20,605, 1947.
3. Loșkarev M., Ozerov A. și Kudriavțev N., Jurn. Priklad. Him. 3, 294, 1949.
4. Galușko V. și Zavgorodniaia E., Ukr. Him. Jurn., *XVII*, 342, 1951.
5. Stender V. și Fedotiev N., Patent sovietic 2319,, 40 c, 11, 1924, publicat în 1927.
6. * * *, Wissenschaftliche Veröffentlichungen aus dem Siemens-Konzern, Band *II*. p. 449 ff, Berlin 1922.
7. * * *, Patent german A.E.G., 88273, 1894.
8. Douglas J., Patent S.U.A. 563 144, 1896.
9. Komar N. P., „Osnovî Kacestvennovo himiceskovo analiza", Moscova, 1955, p. 111
10. Latimer W., „Okislitelnie sostoiania elementov", Moscova, 1954, p. 192.

ÎNFLUENȚA TEMPERATURII ȘI A UNOR METALE ASUPRA STABILITĂȚII CLOROFORMULUI, METILCLOROFORMULUI ȘI TETRACLORURII DE CARBON

Ing. P. Ștefănescu

Nevoile tehnicii impun folosirea de cantități mereu crescînde a unor derivați clorurați ai hidrocarburilor C_1-C_3 în diverse domenii. Stabilitatea relativă a acestora și formarea unor procente însemnate de fosgen fac însă necesară studierea condițiilor de manipulare nepericuloasă a lor.

Din studiul puținelor lucrări efectuate pînă în prezent în acest domeniu, apare interesantă continuarea acestor cercetări la un număr mai mare de compuși clorurați.

În lucrarea de față ne vom ocupa de stabilitatea chimică și termică a trei din cei mai utilizați compuși clorurați, cloroformul, metilcloroformul și tetraclorura de carbon.

În anul 1941, Dachlauer, trecînd un amestec de vapori de hidrocarburi clorurate și aer printr-un tub de fier încălzit la 500°C și analizînd produșii obținuți, a găsit cantități apreciabile de fosgen. Acest fapt prezintă o mare importanță, dacă ne gîndim mai ales la condițiile favorabile de temperatură și lumină la care se lucrează cu solvenți clorurați, în industria chimică.

În experiențele efectuate, s-au trecut amestecuri de hidrocarburi clorurate și aer peste următoarele metale fin divizate: fier, cupru, zinc, bronz și aluminiu. Instalația utilizată pentru acest scop este redată în fig. 1. Ea se compune dintr-un compresor de laborator, vas tampon, un manometru cu mercur, un debitmetru, un balon cu trei gîturi pentru prepararea amestecului, un tub de sticlă și două vase de absorbție. Balonul are capacitatea de 200—300 ml și la tubul central este adaptată o biuretă, cu care se adaugă substanța studiată.

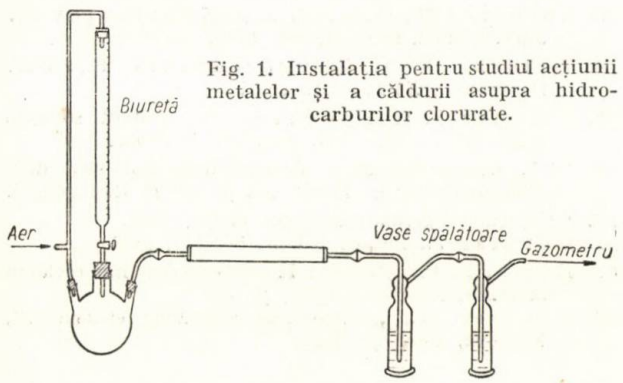


Fig. 1. Instalația pentru studiul acțiunii metalelor și a căldurii asupra hidrocarburilor clorurate.

Pentru ca să se permită scurgerea substanței, s-a egalat presiunea din balon și cea din biuretă, cu ajutorul unei ramificații. În tubul de sticlă se introduce metalul sub formă de șpan mărunt și se încălzește cu ajutorul unei sobe electrice reglabile. Vasele spălătoare, în număr de două, conțin: primul soluție de anilină în apă, pentru reținerea fosgenului, și al doilea, soluție de hidroxid de sodiu 0,1 *n*, pentru reținerea acidului clorhidric. Concentrația vaporilor de hidrocarbură în aer este indicată a fi în jurul a 0,5—1% ml la 1 — 2 l aer.

Pentru determinarea fosgenului, dintre numeroasele metode arătate de literatură, ni s-au părut a fi mai indicate două, și anume:

Metoda I. Fosgenul în contact cu iodura de potasiu în soluție pune în libertate iodul, datorită formării în fază intermediară a iodurii de carbonil, care este nestabilă și se descompune conform reacției:

$$COCl_2 + 2KI \rightarrow (COI_2) \rightarrow CO + I_2$$

Iodul este apoi determinat după metodele volumetrice cunoscute. Această metodă nu ne-a dat rezultate precise, dat fiind că acidul clorhidric, chiar în cantități mici fiind prezent uneori, falsifică rezultatele. Pe de altă parte, un număr mai mare de vase spălătoare îngreuiază determinarea fosgenului.

Metoda II. Fosgenul reacționează cu anilina dînd 1,3- difenniluree:

$$\begin{matrix} C_6H_5NH_2 \\ C_6H_5NH_2 \end{matrix} + \begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}\!\!>\!C=O \rightarrow \begin{matrix} C_6H_5NH \\ C_6H_5NH \end{matrix}\!\!>\!C=O + 2HCl.$$

Aceasta se poate determina spectrofotometric (în ultraviolet), cît și gravimetric. În acest caz, se procedează astfel: se face un amestec de 1% anilină proaspăt distilată cu apă distilată. Trecînd fosgenul prin soluția de anilină, se formează un precipitat cristalin de difenniluree care se izolează prin filtrare, uscare la 50°C, după care se cîntărește; 1 g indică prezența a 0,467 g fosgen.

Rezultatele obținute au demonstrat posibilitatea formării în instalațiile din industrie, a unor cantități importante de fosgen, în special la clorurarea fotochimică.

Comparînd cu unele date indicate în literatură, se constată mici diferențe, care se datoresc — după cum opiniază și unii autori — tocmai purității metalelor. Autorii citați au utilizat metale cu un grad înaintat de puritate. În experiențele noastre s-au utilizat pulberi metalice ce provin din piese ce aparțin instalațiilor industriale. S-a considerat că este mai indicat să se utilizeze metale ce presupun o reproductibilitate în industrie.

Cloroformul

Pe lîngă utilizările industriale ale cloroformului, acesta mai este folosit și drept anestezic general în operațiile chirurgicale. Datorită acțiunii

luminii şi aerului el se descompune cu uşurinţă, producînd cantităţi importante de fosgen, care poate determina intoxicaţii grave. Accidentele din timpul anesteziei sau după anestezie cu cloroform sînt datorite următorilor trei factori: cloroformului, cloroformizatorului şi rezistenţei slabe a bolnavului.

Cloroformul poate da naştere la accidente din cauza impurităţii, iar în al doilea rînd din cauză că fiolele de cloroform închise la lampă nu sînt bine efilate şi cînd extremitatea este ruptă, rămîne un lumen prea mare şi nu se poate scurge decît în cantitate prea mare şi nu picătură cu picătură cum ar trebui (dr. I. J i a n u). Cloroformul se descompune destul de uşor la lumină şi aer, după formula:

$$2CHCl_3 + O_2 \rightarrow 2\,COCl_2 + 2\,HCL$$

mai ales cînd vaporii, în amestec cu aerul, vin în contact cu o flacără directă. Un adaos de 1% alcool absolut inhibă complet această reacţie:

$$CL_2 + h \rightarrow 2Cl^{\bullet}$$

$$CHCl_3 + CL \rightarrow HCl + Cl_3C^{\bullet}$$

$$CL_3C^{\bullet} + O_2 \rightarrow CL_3C-O-O^{\bullet}$$

$$Cl_3C-O-O^{\bullet} \rightarrow Cl_2CO + L'$$

În prezenţa oxigenului din aer, se produce o oxidare indusă a moleculei. În această reacţie, apare un radical liber peroxidic, prin descompunerea acestuia se formează, în afară de molecula stabilă de fosgen, un radical liber care continuă lanţul însemnat cu L ($ClO^{\bullet}$).

Inhibiţia reacţiei datorită urmelor de oxigen se produce la temperatură joasă, sub 150°C, probabil din cauza instabilităţii radicalului peroxidic la temperatură înaltă.

Trecînd vapori de cloroform printr-un tub de porţelan încălzit la 900°C, acesta s-a descompus dînd, în funcţie de temperatură, următoarele: fosgen, acid clorhidric, clor, sesquiclorură de benzen, perclorură de benzen şi carbon.

Dacă se amestecă vapori de cloroform cu vapori de apă şi se trec printr-un tub de cuarţ încălzit la 500°C, se formează cantităţi mari de acid clorhidric şi chiar foarte mici cantităţi de fosgen.

În experienţele făcute s-a utilizat un tub de cuarţ de 90 cm lungime, în care s-a introdus metalul divizat. S-a lucrat la lumina puternică a soarelui. S-a constatat formarea de cantităţi apreciabile de fosgen, chiar sub 150°C, iar începînd de la 400°C, descompunerea, în special în prezenţa fierului, este avansată, fiind completă la 900°C. Dintre toate metalele, fierul şi bronzul favorizează cel mai mult descompunerea.

Metilcloroformul

Fierul, zincul şi bronzul favorizează în mare măsură descompunerea, cu formarea fosgenului; aluminiul este cel mai puţin activ, ceea ce denotă că este indicată acoperirea părţilor metalice ce vin în contact cu vapori de cloroform, cu un strat de aluminiu. Cuprul acţionează la temperatură mai ridicată, cu dezvoltare bruscă de fosgen.

Tetraclorura de carbon

În flacăra directă sau în contact cu obiecte incandescente, vaporii de tetraclorură de carbon se descompun ca şi cloroformul, formînd fosgen. Se formează fosgen chiar şi atunci cînd se fumează într-o atmosferă în care există vapori de tetraclorură, în cantităţi mici. În timpul stingerii cu tetraclorură a incendiilor, se formează fosgen care poate fi periculos.

FORMAREA FOSGENULUI SUB INFLUENŢA TEMPERATURII ŞI A DIVERSELOR METALE

Metalul	Hidrocarbura clorurată	Temperatura, °C										
		150	220	230	240	280	290	340	350	360	370	400
Fier	$CHCl_3$	0,007	0,51	0,51	—	—	0,911	1,532	—	—	—	421,53
	CH_3CCl_3	0,008	0,014	0,050	0,085	0,300	0,600	0,750	—	—	—	0,850
	Cl_4C	0,45	0,50	—	53	127	—	268	—	—	—	—
Cupru	$CHCl_3$	—	—	—	—	—	—	—	—	0,410	—	—
	CH_3CCl_3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,350	—
	CCl_4	—	—	—	7,00	—	—	34,00	—	—	—	—
Zinc	$CHCl_3$	—	—	—	—	—	—	—	—	3,0	—	—
	H_3CCl_3	0	0	0	0,150	—	—	1,40	1,90	—	—	—
	CCl_4	0,020	—	—	—	—	0,35	—	—	—	—	—
Aluminiu	$CHCl_3$	—	—	—	—	—	0,09	—	—	—	—	1,3
	CH_3CCl_3	0,085	—	—	0,45	—	—	—	0,54	—	—	—
	CCl_4	0,050	—	—	—	—	0,075	—	—	—	—	—
Bronz	$CHCl_3$	—	—	—	—	0,19	—	—	—	—	—	—
	CH_3CCl_3	0	0	0,130	—	—	—	—	0,280	—	—	—
	CCl_4	—	—	—	—	—	0,70	—	—	—	—	—

Miligram fosgen pe gram H.C.

În anul 1920, Fieldner, Katz, Kinney şi Langfellow [1, 2] au studiat formarea $COCl_2$ în încăperile în care au avut loc incendii şi s-au folosit la stingerea lor extinctoare cu Cl_4C. La analiza aerului s-a găsit $COCl_2$ în proporţie de 15—80% p. p. m., iar HCl între 60 şi 236 p. p. m.

Vaporii amestecaţi cu aer uscat şi trecuţi printr-un tub de sticlă în care s-au introdus diverse metale se descompun în clor, bioxid de carbon şi oxid de carbon.

$$2Cl_4C \rightarrow C_2Cl_6 + Cl_2$$
$$2Cl_4C \rightarrow C_2Cl_4 + 2Cl_2$$
$$Cl_4C + O \rightarrow CO + 2Cl_2 \text{ (pentru 1/5 din } Cl_4C)$$
$$2CCl_4 + O_2 \rightarrow 2COCl_2 + 2Cl_2 \text{ (în proporţie de 66\% la 500°C şi 90\% la 600°C)}$$
$$Cl_4C + 2O \rightarrow CO_2 + 2Cl_2$$
$$Cl_4C + CO_2 \rightarrow 2COCl_2$$

În prezenţa vaporilor de apă, dă la roşu fosgen şi acid clorhidric gazos :

$$2Cl_4C + H_2O \rightarrow COCl_2 + 2HCl$$

$$Cl_4C + 2H_2O \rightarrow 4HCl + CO_2$$

Tetraclorura de carbon în contact cu fierul produce prin descompunere mari cantităţi de clorură ferică. Descompunerea termică a tetraclorurii de carbon în contact cu oţelul este mai mică :

$$3CCl_4 + Fe_2O_3 \rightarrow 3COCl_2 + 2\,FeCl_3$$

decît cu pulberea de fier. Cuprul favorizează producerea a mari cantităţi de fosgen, chiar sub 200°C. Zincul, aluminiul şi bronzul acţionează asupra tetraclorurii de carbon, descompunînd-o numai parţial.

Concluzii

Compuşii cloruraţi — cloroformul, metilcloroformul şi tetraclorura de carbon — se descompun cu formare de fosgen, sub influenţa luminii şi a unor metale. Fosgenul este o substanţă periculoasă în concentraţii de 1/200 000. În industrie, din punct de vedere al protecţiei muncii, acest fapt prezintă interes. În urma experienţelor făcute, s-a constatat că aluminiul favorizează cel mai puţin formarea fosgenului, ceea ce face ca acesta să fie mai indicat a fi folosit în construcţia instalaţiilor şi utilajelor industriale.

BIBLIOGRAFIE

1. Sjöberg B., Svensk Kem. Tidschr. nr. 64, p. 63, 1952.
2. Adams, Spencer, Rowe, Irish. Arch. Ind. Hygand Occupational Med. 1, 1950, 225.
3. Crummet W. B., Anal. Chem. *28*, 1956, p. 410.
4. Crummet, Stenger, Ind. Eng. Chemistry, *48*, 1956, 3.
5. Kohn Abrest, Toxicologie, E. Doin 1934, Paris.
6. Lazarev, Substanţele chimice nocive în industrie, I.D.T.
7. Stepanov V. N., Chimia judiciară, Editura Tehnică, 1954, Bucureşti.
8. Ioanid N., Toxicologie, E. Inst. Med. Farm., Bucureşti, 1951.
9. Korenman E. I., Microanaliza cantitativă. Editura Tehnică, Bucureşti 1955.
10. Smirnov K. S., Zavodrkaya Lab., *6*, 1936, 239.
11. Polefaev N. G. Igiena i Sanitaria, *5*, 1946, 34.
12. Lastovka I., Bespecnost a higiena truda, *4*, 1956, 117.

★

Simpozium cu participare internaţională despre „antibiotice"

Academia de Ştiinţe cehoslovacă şi Societatea Medicală „I. E. Purkyne" a organizat un simpozium în problema antibioticelor, cu participare internaţională, care a avut loc la Praga între 18 şi 23 mai 1959.

După dările de seamă introductive cu caracter general, simpoziumul s-a desfăşurat în trei secţiuni :

I. Problemele biosintezei antibioticelor.

1. Biologia tulpinilor producătoare de antibiotice.

2. Mecanismul formării antibioticelor.

3. Cercetări de antibiotice noi.

II. Bazele ştiinţifice, patofiziologice ale terapiei antibiotice.

1. Distribuirea antibioticelor în organism (absorbţie, distribuţie şi eliminare), în special în diverse stări patologice; antibioticele şi sistemul limfatic.

2. Studiul stării macroorganismului în timpul terapiei cu antibiotice (sensibilizare, influenţa asupra microflorei intestinale, problema rezistenţei stafilococilor).

III. Problemele tehnologiei fermentaţiei şi problemele utilizării antibioticelor în scopuri nemedicale.

1. Condiţiile tehnologice ale fermentaţiei şi transpunerea rezultatelor cercetărilor de laborator pe scară industrială.

2. Tehnologia purificării chimice a antibioticelor şi a produşilor asemănători.

3. Utilizarea antibioticelor în agricultură şi în industria alimentară.

Au fost admise numai comunicări originale, expuse în 10—15 minute şi citite în limbile : rusă, engleză, germană, cehă.

Al XVII-lea Congres Internaţional de Chimie pură şi aplicată

Acest congres a avut loc la Monaco, de la 30 august la 6 septembrie 1959.

Printre conferinţele de chimie anorganică sînt prevăzute conferinţele generale ale lui Bentov (U.R.S.S.), Bénard (Franţa), Burg (S.U.A.), Cunnigham (S.U.A.), Erneleus (Anglia), Gutman (Austria).

Simpoziumul de biochimie va fi inaugurat cu o conferinţă a lui Butenandt (Germania), cel de chimie aplicată de Wentor (S.U.A.).

*

Între 11 şi 26 august a avut loc conferinţa organizată de Academia de Ştiinţe a Uniunii Sovietice, consacrată dezvoltării industriale a Siberiei răsăritene.

Siberia orientală deţine 80% din rezervele de cărbune, 50% din bogăţiile forestiere şi aproape 50% din resursele hidroenergetice ale U.R.S.S. Pînă în prezent, prospecţiunile făcute arată că în Siberia răsăriteană există 36% din rezervele de nichel, 56% din cele de plumb, 31% din cele de aur şi 98% din cele de diamant ale Uniunii Sovietice.

Rezervele de minereu de fier sînt evaluate la 10 miliarde de tone.

Conferinţa Academiei de Ştiinţe a U.R.S.S. a elaborat un plan de dezvoltare a regiunii respective, axat în special pe dezvoltarea industriei grele.

Esteri sicativi

Cercetătorii sovietici au pus la punct prepararea esterilor vinilici ai acizilor graşi, care prin copolimerizare cu uleiuri de lemn chinezesc sau alţi compuşi nesaturaţi, conduc la uleiuri prezentînd excelente proprietăţi sicative. De exemplu, se tratează un amestec de acid oleic şi acizi graşi proveniţi din ulei de bumbac cu acetilenă, în autoclave, la 175°C, sub presiune de 15 — 17 at, în prezenţă de oxid de zinc. Oleatul de vinil astfel obţinut se polimerizează în prezenţa peroxidului de benzoil.

COMPORTAREA CUPRULUI FAŢĂ DE :

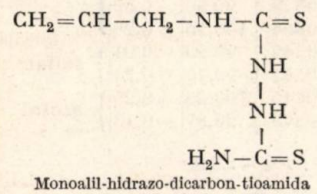
— MONOALIL-HIDRAZO-DICARBON-TIOAMIDĂ,
— MONOFENIL-HIDRAZO-DICARBON-TIOAMIDĂ ŞI
— MONONAFTIL-HIDRAZO-DICARBON-TIOAMIDĂ*)

Nota a II-a

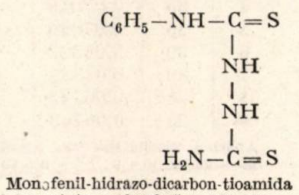
Prof. dr. E. Popper, Lidia Proinov şi Rodica Crăciuneanu

Intr-o notă anterioară [I] am arătat comportarea analitică a cuprului faţă de reactivul 2-mercapto-5-anilino-1, 3, 4-tiodiazol. Lucrarea noastră este întregită cu o a doua notă în care expunem comportarea cuprului faţă de alţi trei reactivi organici din clasa mercaptanilor, luaţi în studiu în urmă cu cîţiva ani în laboratorul nostru şi cu ajutorul cărora au fost instituite metode de dozare pentru plumb [2, 3, 4], mercur [5, 6] şi cadmiu [7, 8, 9].

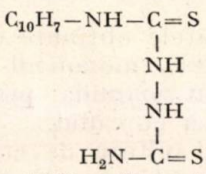
Aceşti reactivi sînt amide monosubstituite ale acidului hirazin-N,N'-bistiocarbonic, în care substituenţii sînt radicalii alil, fenil şi naftil. Formulele acestor reactivi sînt următoarele :



Monoalil-hidrazo-dicarbon-tioamida
greutate moleculară = 190,294



Monofenil-hidrazo-dicarbon-tioamida
greutate moleculară = 226,325



Mononaftil-hidrazo-dicarbon-tioamida
greutate moleculară = 276,480

Sintezele şi proprietăţile fizice şi chimice ale acestora au fost descrise în lucrările anterioare [7, 8] şi considerăm că nu mai este necesar să insistăm asupra lor. Reamintim doar proprietatea lor de a se solubiliza în soluţii alcaline, piridină, alcool, în care sînt mai solubili la cald.

Asupra solubilităţii în alcool, mediul în care s-a studiat comportarea cuprului, se dau — în tabela 1 — indicaţiile necesare pentru prepararea soluţiilor de reactiv pentru precipitare.

Tabela 1

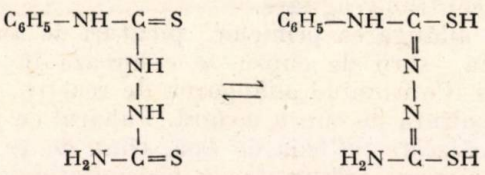
Reactivul	Solubilitatea în alcool, g/100 ml	
	la rece	la cald
Monoalil-dihidrazo-dicarbon-tioamida	1,24	5,0
Monofenil-hidrazo-dicarbon-tioamida	0,6	1,2
Mononaftil-hidrazo-dicarbon-tioamida	0,05	0,1

*) Nota de faţă face parte dintr-un studiu trimis la cel de-al 18-lea Congres internaţional de farmacie de la Bruxelles, din septembrie 1958. Un scurt rezumat al acestui studiu a apărut în broşura cu rezultatele lucrărilor congresului.

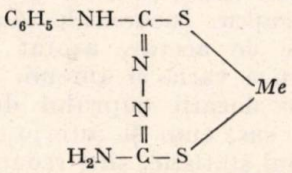
Faţă de cei trei reactivi amintiţi, cuprul are o comportare neaşteptată. În loc să formeze mercaptidele respective, ca în cazul plumbului, mercurului sau cadmiului, prin tratare cu alil-fenil-naftil-monoamida acidului hidrazin N,N'-bistiocarbonic, el formează sulfura de cupru.

Această comportare a cuprului diferă chiar şi faţă de comportarea sa faţă de reactivul 2-mercapto-5-anilino-1, 3, 4-tiodiazolul, cu care formează o mercaptidă, aşa cum am arătat în nota I. Acest fapt este deosebit de interesant şi poate da indicii preţioase asupra structurii şi, mai ales, asupra mecanismelor de reacţie a acestor clase de mercaptani, preparaţi prin metode originale de către Laboratorul de chimie organică al Facultăţii de Farmacie din Cluj [10].

Oricare din cei trei reactivi studiaţi de noi reacţionează tautomer, de exemplu monofenil-hidrazo-dicarbon-tioamida :

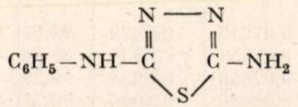


În cazul plumbului, mercurului, cadmiului, locul celor doi hidrogeni tiolici este luat de ionii metalici, cu formarea mercaptidei respective :



Me = Pb, Hg sau Cd

În cazul cuprului însă, mecanismul este diferit. Unul din cei doi atomi de sulf este rupt din moleculă şi formează sulfură de cupru, alături, probabil, de combinaţii de tipul următor :



cu un inel tiodiazolic, în amestec cu alte produse de degradare ale moleculei organice.

După observarea aspectului calitativ al comportării cuprului, am trecut la încercarea de a doza cuprul prin intermediul sulfurii obţinute.

Datorită faptului că sulfura depusă este impurificată cu produsele rezultate prin tratarea mercaptanilor cu ionii de cupru, produse insolubile în alcool şi apă, nu am putut doza cuprul pe cale gravimetrică rapidă. În urma încercărilor efectuate, am obţinut rezultate cu erori considerabile în plus, prin filtrarea sulfurii de cupru prin creuzat filtrant.

Filtrarea precipitatului pe hîrtie de filtru cantitativă şi calcinarea lui la oxid ne-a condus la rezultate satisfăcătoare.

Prepararea reactivului

Reactivul de precipitare constă dintr-o soluţie alcoolică, saturată la cald, de monoalil-, monofenil- sau mononaftil-hidrazo-dicarbon-tioamidă, preparată conform indicaţiilor din tabela 1, care arată solubilitatea acestora în alcool.

Modul de lucru

Se cîntăresc la balanţa analitică probe din substanţa de analizat sau se măsoară cu biureta probe din soluţiile titrate ale sărurilor de cupru. Substanţa se dizolvă în cantitatea minimă de apă. Soluţia ce conţine ioni de cupru se încălzeşte pe baia de apă şi se precipită cu soluţia alcoolică de reactiv, adăugată în picături şi sub continuă agitare.

La adăugarea primelor picături de reactiv, soluţia sării de cupru se colorează în verde închis. Continuînd adăugarea de reactiv, precipită sulfura de cupru neagră. Paharul cu proba se încălzeşte pe baia de apă, timp de 10 — 15 min, pentru sedimentarea precipitatului, apoi se filtrează prin filtru cantitativ. Precipitatul se spală de excesul de reactiv cu cîţiva ml de alcool fierbinte, apoi cu apă distilată. Filtrul cu precipitatul umed se arde şi se calcinează la oxid de cupru. Încercările le-am făcut pe soluţii titrate de acetat, azotat şi sulfat de cupru, pentru a varia şi anionii.

Rezultatele dozării cuprului după metoda descrisă mai sus, cum şi interpretarea lor pe baza calculului statistic, sînt redate în tabelele 2, 3 şi 4.

Tabela 2

COMPORTAREA CUPRULUI FAŢĂ DE MONOALIL-HIDRAZO-DICARBON-TIOAMIDA

Nr. crt.	Soluţia, ml	Cu luat în lucru, g	CuO experim., g	Cu, %	Δ, %	Observaţii
1	35	0,07049	0,0879	99,62	−0,38	acetat
2	38	0,07653	0,0954	99,58	−0,42	
3	38	0,07653	0,0958	99,99	−0,01	
4	40	0,08056	0,1006	99,75	−0,25	
5	45	0,09063	0,1138	100,30	+0,30	
6	40	0,05776	0,0723	100,50	+0,50	sulfat
7	40	0,05776	0,0720	99,58	−0,42	
8	25	0,06743	0,0841	99,64	−0,36	azotat
9	25	0,06743	0,0844	100,20	+0,20	

Aplicînd calculul statistic, rezultă:
$M = 99{,}90$; $h = 9$; $S^2 = 1{,}23.10^{-1}$; $P\% = 2{,}6.10^{-1}$.

Tabela 3

COMPORTAREA CUPRULUI FAŢĂ DE MONOFENIL-HIDRAZO-DICARBON-TIOAMIDĂ

Nr. crt.	Soluţia, ml	Cu luat în lucru, g	CuO experim., g	Cu, %	Δ, %	Observaţii
1	30	0,06042	0,0752	99,45	−0,57	acetat
2	33	0,06646	0,0836	100,50	+0,50	
3	35	0,07049	0,0886	100,40	+0,40	
4	35	0,07049	0,0883	100,00	—	
5	40	0,08056	0,1008	99,95	−0,05	
6	45	0,06565	0,0811	99,71	−0,29	sulfat
7	45	0,06565	0,0812	99,82	−0,18	
8	20	0,05394	0,0672	99,52	−0,48	azotat
9	20	0,05394	0,0673	99,67	−0,33	

Datele calculului statistic sînt următoarele:
$M = 99{,}88$; $n = 9$; $S^2 = 1{,}35.10^{-1}$; $P\% = 2{,}8.10^{-1}$.

Tabela 4

COMPORTAREA CUPRULUI FAŢĂ DE MONONAFTIL-HIDRAZO-DICARBON-TIOAMIDĂ

Nr. crt.	Soluţia, ml	Cu luat în lucru, g	CuO experim., g	Cu, %	Δ, %	Observaţii
1	25	0,05035	0,0628	99,64	−0,36	acetat
2	25	0,05035	0,0627	99,48	−0,52	
3	30	0,06042	0,0753	99,55	−0,45	
4	35	0,07049	0,0878	99,50	−0,50	
5	35	0,07049	0,0884	100,20	+0,20	
6	30	0,04332	0,0542	99,99	−0,01	sulfat
7	30	0,04332	0,0541	99,76	−0,24	
8	25	0,06743	0,0845	100,25	+0,25	azotat
9	25	0,06743	0,0843	99,87	−0,13	

Aplicînd calculul statistic, rezultă:
$M = 99{,}80$; $n = 9$; $S^2 = 8{,}5.10^{-2}$; $P\% = 2{,}2.10^{-1}$.

Concluzii

1. Din rezultatele obţinute de noi reiese că reactivii monoalil-, monofenil- şi mononaftil-hidrazo-dicarbon-tioamida pot fi utilizaţi cu succes la dozarea cuprului.

2. Precipitînd sulfura de cupru prin intermediul oricăruia dintre cei trei reactivi, se evită utilizarea hidrogenului sulfurat cu proprietăţile sale toxice.

3. Timpul necesar efectuării dozării cuprului ca oxid, prin calcinarea sulfurii de cupru, este considerabil mai redus în metoda elaborată de noi, faţă de metoda în care precipitarea se face cu hidrogen sulfurat, necesitînd circa o treime din timpul afectat dozării prin metoda clasică.

4. Faptul că se lucrează cu cantităţi destul de mari de alcool nu constituie un inconvenient, deoarece acesta se recuperează uşor prin distilare.

5. Reactivii sînt foarte sensibili şi necesită cantităţi foarte mici de substanţă. Soluţiile lor sînt stabile şi pot fi păstrate timp îndelungat, în flacoane bine închise.

6. Sintezele lor din materii prime accesibile sînt uşor de efectuat la nivelul oricărui laborator.

★

Nota de faţă vine să completeze studiul comportării sulfo-bazelor faţă de clasa de mercap-

tani utilizați de noi. Cercetările viitoare asupra elementelor din grupa sulfurii de amoniu vor încheia studiul asupra comportării metalelor grele și ne vor permite să avem o privire de ansamblu asupra întregii probleme, în scopul separării lor calitative și cantitative.

Facultatea de Farmacie Cluj
Laboratorul de Chimie Analitică

BIBLIOGRAFIE

1. Popper E., Proinov L., Crăciuneanu R., Dozarea gravimetrică a cuprului prin intermediul reactivului 2-mercapto-5-anilino-1,3,4,-tiodiazol, Nota I, Revista de Chimie 6, 1959.
2. Popper E., Ariton N., Crăciuneanu R., Acad. An. *VII*, 1–4, 1956.
3. Popper E., Popa L., Junie V., Acad. An. *VII*, 1–4, 1956.
4. Popper E., Popa L., Junie V., Roman L., Acad. An. *VIII*, 3–4, 1957.
5. Popper E., Ariton N., Proinov L., Crăciuneanu R., Revista de Chimie, 9, 1957.
6. Popper E., Crăciuneanu R., Ariton N., Revista de Chimie, 4, 1958.
7. Popper E., Popa L., Junie V., Roman L., Revista de Chimie, 11, 1957.
8. Popper E., Popa L., Junie V., Roman L., Revista de Chimie, 7, 1958.
9. Popper E., Popa L., Junie V., Roman L., Revista de Chimie, 6, 1958.
10. Silberg A., Simiti I., Cosma N., Proinov I., Acad. An. *VIII* 3–4, 1957.

COMPORTAREA β-FUROIN-OXIMEI FAȚĂ DE IONII DE MANGAN, ZINC ȘI CADMIU

V. Armeanu și D. Camboli

În cadrul studiilor întreprinse de noi, legate de influența exercitată de modificarea unor substituenți în molecula unor substanțe generatoare de complecși, asupra proprietăților analitice ale combinațiilor complexe respective, în notele publicate anterior [1, 2, 3, 4] s-a arătat comportarea α și β-furoin-oximei față de ionii de Cu^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Fe^{3+} și s-au propus metode de identificare a acestor ioni, iar în cazul ionului Cu^{2+}, și o metodă de determinare cantitativă.

Tot în lucrările enumerate mai sus s-a arătat că și față de ionii Mn^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, comportarea β-furoin-oximei este analogă, adică dă precipitate colorate.

Lucrarea de față cuprinde rezultatele obținute, lucrîndu-se cu ionii Mn^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, folosind o soluție alcoolică 1% de β-furoin-oximă.

Așa cum s-a mai menționat în notele precedente, ordinea de adăugare a reactivilor are un rol însemnat.

S-a lucrat în microeprubetă, pe placă de porțelan, pe lamă de microscop și pe hîrtie de filtru, cu picătura.

S-au variat condițiile de lucru și s-a constatat că modul următor de lucru dă rezultate optime :

O picătură din soluția sării respective se pune pe o hîrtie de filtru, se usucă ținînd-o deasupra flacării unui bec, se adaugă 1 — 2 picături de β-furoin-oximă, soluție alcoolică 1%, apoi se ține hîrtia deasupra unei sticle cu amoniac concentrat.

Deoarece pe lamă, pe placă de porțelan și în microeprubetă reacțiile sînt mai puțin sensibile, s-a renunțat de a se întocmi tabele pentru aceste încercări.

S-a constatat că β-furoin-oxima dă precipitate colorate de la galben pînă la brun cu ionii Cd^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}.

Determinarea limitei de sensibilitate

Se lucrează pe hîrtie de filtru cantitativă, bandă albastră, în condițiile descrise mai sus.

Soluțiile sărurilor de Zn^{2+}, Cd^{2+}, Mn^{2+}, conțin 1 mg din cationii respectivi la 1 ml sau la 0,1 g la 100 ml. Pipeta cu care s-a lucrat a dat 50 — 51 picături pe 1 ml, deci fiecare picătură conține 19 γ cation. Diluîndu-se soluția, s-a ajuns la limita de percepere a reacțiilor, cînd picătura conține 0,76 γ Mn, 0,47γ Zn și 0,38 γ Cd.

Calculîndu-se limita de diluție cu formula cunoscută

$$D = \frac{P}{V_{ml} \cdot 10^6} = \frac{1}{\frac{V_{ml} \cdot 10^6}{P}}$$

s-au găsit, pentru ionii cu care s-a lucrat, următoarele valori ale lui D:

$$D_{Mn} = 4 \cdot 10^{-5} = 1 : 25\,000;$$
$$D_{Zn} = 2{,}3 \cdot 10^{-5} = 1 : 43\,500;$$
$$D_{Cd} = 2 \cdot 10^{-5} = 1 : 50\,000.$$

În diagrama din fig. 1 s-au indicat pe abscisă condițiile de lucru (s-au ales din multiplele variante încercate acelea în care s-au identificat cantități din ionii respectivi, apropiate ca ordin de mărime de cantitățile minime decelabile).

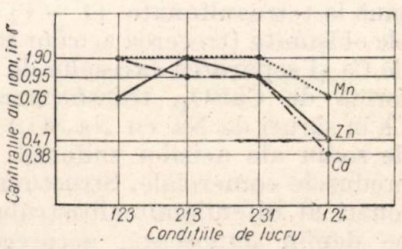


Fig. 1:
1 – soluția sării respective; *1 b* – soluția sării respective uscată; *2* – β furoin-oximă; *3* – soluție 1% NH_3; *4* – NH_3 vapori.

Pe ordonată s-au arătat, în γ, cantitățile din ionii decelați.

Se observă că punctele corespunzînd celor mai mici valori ale ordonatei reprezintă determinările cele mai reușite, respectiv cantitățile minime decelabile.

În literatura de specialitate [5, 6, 7] se indică următoarele date asupra sensibilității diferitelor reacții :

Ionul	Cantitatea minimă ce poate fi identificată	Limita de diluție
Cd^{2+}	0,34 −1 γ	De la 1 : $6{,}1 \cdot 10^4$ pînă la $3 \cdot 10^{-7}$
Zn^{2+}	0,01 −0,2 γ	De la 1,6 : 10^3 pînă la $4 \cdot 10^{-6}$
Mn^{2+}	0,001−0,1γ	De la 1 : $2 \cdot 10^5$ pînă la 1.10^{-7}

Se constată că limitele de diluție și cantitățile minime ce pot fi identificate, găsite de noi, se încadrează în valorile corespunzînd unor metode curente de analiză.

Nota de față aduce o completare la lucrările noastre legate de comportarea aciloin-oximelor față de o serie de ioni.

BIBLIOGRAFIE

1. Armeanu V. și Iancu C., O nouă metodă foarte sensibilă pentru decelarea cuprului. St. și Cerc. de Chimie. Acad. R.P.R. nr. 3, anul V., 1957, p. 423—430 și 431—435.
2. Armeanu V., Camboli D., Iancu C., O nouă metodă sensibilă pentru decelarea cobaltului. Revista de Chimie, nr. 4, 1958, p. 218—219.
3. Armeanu V., Camboli D. și Iancu C.,Une nouvelle méthode sensible pour décéler le nichel. Bul. Inst. Polit. Buc., tom. XX, fasc. 2, p. 81—83.
4. Armeanu V., Camboli D. și Iancu C., Une nouvelle méthode sensible pour décles le fer trivalent. Bul. Inst. Polit. Buc. tom. XX, fasc. 2, p. 85—87.
5. Tananaiev Kapelnii metod, M.-L., 1954.
6. Malearov C. L., Microanaliza chimică calitativă (traducere din l. rusă), Edit. Tehn. București, 1953.
7. Ripan R., Popper E. și Liteanu C., Chimia analitică calitativă (semimicroanaliză). Edit. Tehn. București, 1954.

Institutul Politehnic București
Laboratorul de Chimie Generală

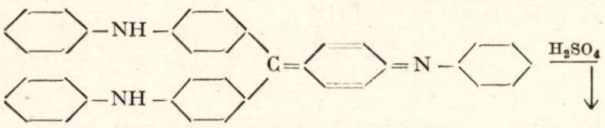
Comunicată la Sesiunea Științifică a cadrelor didactice din 18—19 octombrie 1958

Lucrarea a fost primită în redacție la 8 aprilie 1959.

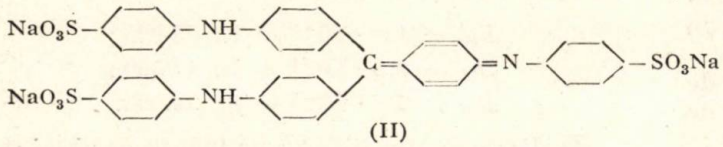
DESPRE TRISULFONAREA DIFENILAMIN-ALBASTRULUI

I. Reichel și W. Schmidt

Trisulfonarea difenilamin-albastrului (I) prezintă interes pentru obținerea colorantului albastru de cerneală (II) utilizat pentru prepararea cernelurilor:



(I)



(II)

Prin sulfonarea difenilamin-albastrului se pot obține, după condițiile reacției, produse monopînă la tetrasulfonate [1 — 4]. După procedeele obișnuite (trecerea acizilor sulfonici în săruri de Ca și separarea excesului de acid sulfuric sub formă de $CaSO_4$, transformarea sărurilor de Ca în săruri de Na cu Na_2SO_4) se obțin sărurile de sodiu ale acizilor sulfonici, care reprezintă produsele comerciale. Structura derivaților sulfonați ai difenilamin-albastrului nu este încă pe deplin cunoscută, deoarece nu s-a putut preciza poziția grupelor sulfonice în moleculă. Pentru acidul trisulfonic și acizii inferiori, se admite poziția para a grupelor sulfonice față de grupa aminică secundară, fără ca să fie cunoscute dovezi experimentale exacte în acest sens. Dimpotrivă, numărul de coloranți izomeri în produsul trisulfonat găsit de noi prin analiză cromatografică nu poate fi explicat decît admițînd și alte poziții pentru o parte din grupele sulfonice. Identificarea izomerilor sau scindarea în componenți a amestecurilor complicate de acizi sulfonici obișnuiți la sulfonare întîmpină mari greutăți din cauza marii solubilități a sărurilor. Pînă în prezent nu s-au putut obține săruri în stare cristalizată. Soluțiile sărurilor alcaline la concentrare sau salifiere cu NaCl sau Na_2SO_4 se transformă în lichide vîscoase sau produse cu aspect de rășină, care nu pot fi filtrate. Pentru obținerea produselor tehnice în stare solidă, soluția sărurilor trebuie evaporată la sec.

Prin trisulfonarea difenilamin-albastrului se urmărește obținerea unui produs solubil în apă și în acizi diluați. Datele din literatură [1—4] sînt vagi, în parte contradictorii, și nu se sprijină pe date analitice exacte. În tehnică se apreciază gradul de sulfonare după solubilitatea acizilor sulfonici : acidul trisulfonic este solubil la rece în acid sulfuric diluat (obținut prin diluarea unei probe din amestecul de sulfonare cu apă) ; acidul disulfonic nu se dizolvă în aceste condiții.

Lucrările noastre au dus la concluzia că folosind acid sulfuric concentrat sau monohidrat, nu se poate realiza un grad de trisulfonare satis-

făcător, în sensul condițiilor puse mai sus. Masa de sulfonare la diluare nu se dizolvă complet, iar la separarea sulfatului de calciu, acesta înglobează o cantitate de sare de Ca greu solubilă a colorantului. Pentru a asigura obținerea unui produs fără deficiențele mai sus-amintite, la sulfonare trebuie folosit un oleum cu 20% SO_3.

Redăm mai jos prescripția exactă pentru trisulfonarea difenilamin-albastrului. Produsul obținut nu conține impurități anorganice și nu formează precipitate cu săruri de Ca sau Mg. Prin cromatografie pe hîrtie se pun în evidență 5 — 6 coloranți albaștri, cu nuanțe foarte apropiate. Cu clorhidrat de benzidină, colorantul este precipitat complet din soluție, ca sare insolubilă [5].

Partea experimentală

Se adaugă 10 g difenilamin-albastru (bază liberă, sulfat sau clorhidrat) în porțiuni mici la 30 g oleum cu 20% SO_3. Temperatura se menține între 25 și 30°C. După adăugarea colorantului, masa se încălzește la 85 — 90°C, pînă ce o probă se dizolvă complet în apă rece, ceea ce necesită 4 — 8 ore. Masa se diluează cu 100 ml apă și se neutralizează la cald cu $CaCO_3$ sau Ca $(OH)_2$ pînă la schimbarea culorii din albastru în violet. Se filtrează și se spală reziduul de $CaSO_4$ pînă ce nu mai conține colorant. Filtratul și apele de spălare se concentrează la un volum de 80 — 100 ml, se adaugă 9g $Na_2SO_4 \cdot 10\ H_2O$ și puțin H_2SO_4, pînă la apariția culorii albastre intense, se filtrează $CaSO_4$ format, se spală cu apă fierbinte și se evaporă la sec. Se obțin 12 — 14 g colorant.

Pentru analiza cromatografică, o soluție apoasă de colorant (1%) se aplică pe hîrtie de filtru potrivită (Whatman nr. 1 sau 4) și se tratează după metoda ascendentă cu un amestec format din 20 ml acid acetic glacial, 100 ml *n*-butanol și 40 ml apă. Se obține o scindare netă într-o serie de benzi albastre (de obicei cinci benzi). Timpul de cromatografiere este de 8 — 12 ore. Dacă colorantul inițial difenilamin-albastru folosit la sulfonare prezintă un grad de fenilare mai redus, pe cromatogramă dungile albastre sînt însoțite de dungi violete.

BIBLIOGRAFIE

1. * * *, FIAT, Final Report 1313.
2. Schultz G., Die Chemie des Steinkohlenteers 1901, vol. II, p. 196/200.
3. * * *, Beilsteins Handbuch der organischen Chemie, vol. *XIV*, nr. sistem 1923.
4. Bulk C., Ber., *5*, 1872, p. 417.
5. Bogoslovschi D. M., J. prikl. Himii, *28*, 659, 1955.

DETERMINAREA FOTOMETRICĂ A URMELOR DE OXID DE CARBON ÎN PREZENȚA HIDROGENULUI

Dr. Gh. Ciuhandu și ing. Gh. Krall

În practica analizelor de gaze, oxidul de carbon apare adeseori în aer alături de hidrogen, așa cum se întîmplă în cazul probelor de aer recoltate în diferite exploatări miniere [14] sau în locurile din preajma instalațiilor de producere și de manipulare a gazelor industriale generate de o combustie incompletă. Cele două gaze pot coexista, de asemenea, între produsele de reacție rezultate în unele procese catalitice (în gazele de cracare). De menționat că urme de oxid de carbon se mai pot găsi și în hidrogenul obținut din gaze de apă sau de generator, antrenînd în condițiile hidrogenării catalitice (Ni) o paralizare trecătoare a catalizatorului [15]. Diluarea acestor gaze cu aer, după eliminarea prealabilă a unor impurități, aduce problema determinării oxidului de carbon la aceea a analizei unui amestec al acestuia cu aerul și cu hidrogenul.

Cantități mai mari de CO în aer se pot determina în prezență de hidrogen prin metodele gazvolumetrice curente, folosind absorbția în soluții cuproase, amoniacale sau nu, sau măsurînd contracția de volum dată de combustia selectivă pe diferiți catalizatori. Măsurătorile gazvolumetrice nu mai prezintă însă exactitate satisfăcătoare, atunci cînd oxidul de carbon se găsește în urme.

Procedeele propuse în acest caz se bazează pe combustia globală a oxidului de carbon și a hidrogenului, urmată de dozarea CO_2 format. Oxidarea poate fi efectuată la temperatura ordinară, trecînd amestecul gazos peste hopcalită (amestec de oxizi de Mn, Cu, Co, Ag) [10] sau la cald, peste J_2O_5 în condiții stabilite prin metode devenite clasice, peste contacte de cuarț — CuO [8] sau de Pt — CuO [2]. Trebuie remarcat însă, că toate aceste metode întemeiate pe combustia globală și pe dozarea anhidridei carbonice rezultate nu mai sînt aplicabile în prezență de cantități mari de hidrogen și că ele necesită eliminarea prealabilă din aerul de analizat, atît a CO_2, cît și a tuturor impurităților cu un conținut de carbon, ceea ce crează dificultăți însemnate la determinarea urmelor de CO. Cu o suspensie de J_2O_5 în

oleum cu 10% SO_3, se poate realiza o oxidare selectivă a CO alături de mici cantități de hidrogen, iar concentrația gazului poate fi apreciată din virajul suspensiei în verde-brun [9], însă sensibilitatea metodei nu coboară sub 0,02%, în timp ce precizia ei rămîne cam la același ordin de mărime [13].

Umiditatea deranjează oxidarea cantitativă a CO prin procedeele de mai sus. Dintre metodele de dozare a CO alături de H_2 în prezența umidității, se menționează determinarea indirectă prin reducerea AgOH [11] sau prin contactul cu un amestec de $AgNO_3$, piridină și alcalii [12] și retitrarea excesului de argint nereacționat. Acestea se aplică însă, de preferință, la concentrații mai mari de CO. Sensibilitatea ultimului reactiv nu coboară sub 0,2% CO pe probe de 2 l de aer de analizat.

Dintre toți reactivii pe bază de argint propuși pînă astăzi pentru dozarea oxidului de carbon din aer, cel mai sensibil s-a dovedit a fi o soluție alcalină a combinației de argint a acidului *p*-sulfamido-benzoic, care în prezența gazului dă o intensă reacție de culoare, prin formarea unui sol de argint [5]. Reacția permite determinarea colorimetrică a gazului pînă la concentrația de 0,001% [3, 4, 6]. Operînd pe probe de aer de 25 cm³, limita superioară a determinării poate fi ridicată la 2% CO [7]. Cu considerare la sensibilitatea acestui reactiv și la avantajele pe care le oferă, sub raportul aparaturii și al execuției dozajului față de toți ceilalți reactivi cunoscuți, ne-am propus să cercetăm condițiile în care se poate realiza cu ajutorul lui, determinarea urmelor de CO în aer, alături de hidrogen.

Reacția de culoare în prezența amestecului de gaze

Comportarea argento-sulfamidobenzoatului de sodiu (ASB) a fost urmărită de astă dată pe amestecuri de aer, CO și H_2.

Ca metodă de lucru, s-a utilizat o variantă anterioară a dozajului colorimetric de CO în aer, bazată pe contactul dintre gazul de analizat și 10 cm³ reactiv, în baloane Erlenmayer de 100 cm³ [6]. Reactivul este introdus cu o pipetă efilată, prin tubul *a* (fig. 1), prelungit de astă dată pînă la fundul balonului, pentru a evita eventuale pierderi de gaz. Potrivind ieșirea aerului din balon prin *b*, tubul *a* este menținut plin cu lichid și închis tot timpul introducerii reactivului. Balonul astupat este încărcat apoi cu un inel de plumb și menținut 22 de ore sub apă, la temperatura constantă de 20°C.

Amestecurile de gaze au fost pregătite cu ajutorul aparaturii din fig. 1. Balonul *A*, cu un volum de 1 800 cm³, servește la amestecarea gazelor, ale căror volume le măsoară apa dislocuită în cilindrul gradat *B* de 2 000 cm³. Hidrogenul este introdus prin robinetul cu trei deschideri *r*, legat de un indicator de presiune *i*. Presiunea hidrogenului și viteza de aspirare se reglează astfel, încît la finele operației, înainte de închiderea robinetului *r*, indicatorul *i* să arate presiunea zero. Oxidul de carbon este injectat cu o seringă gradată în tubul *s* și antrenat de curentul de aer în balonul *A*. Prin același tub este evacuat amestecul gazos, după o ședere de 15 minute, în balonul Erlenmayer, în care va avea loc contactul cu reactivul. Balonul se închide cu două segmente de tub de cauciuc înfundate cu cîte o scurtă baghetă de sticlă. După ședere de 15 — 30 min cu gura în jos, la temperatura laboratorului (18 — 20°), se evacuează ultimile picături de apă din balon și se introduce reactivul.

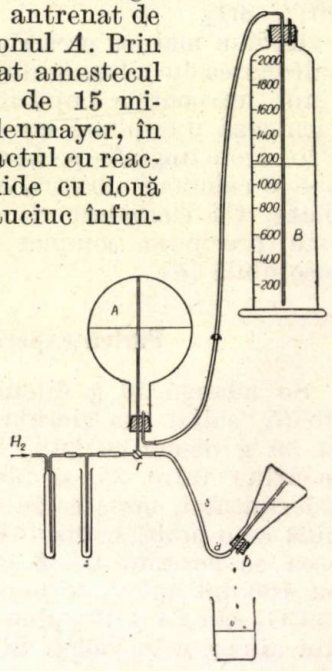


Fig. 1.

De la 0,1% CO în sus, amestecurile au fost preparate prin injectarea unui volum măsurat de CO pur. Sub 0,1% s-a procedat prin diluarea cu aer a unui amestec cu 0,1% CO, adăugîndu-se volumul respectiv de hidrogen.

Hidrogenul utilizat în aceste încercări a fost preparat prin electroliza unei soluții 20% de hidroxid de sodiu Merck p. a. pe o catodă de platină. Electroliza a fost lăsată să meargă o săptămînă înainte de a se fi captat hidrogenul.

Oxidul de carbon a fost preparat din acid formic și acid sulfuric, pe baia de apă, și colectat într-un gazometru. Volumele necesare de gaz au fost extrase cu o seringă gradată dintr-un tub de cauciuc atașat la gazometru, după evacuarea aerului rezidual din acesta.

Soluția reactiv de ASB a fost pregătită în prealabil, în modul arătat anterior, agitînd un volum de *p*-sulfamidobenzoat de sodiu 0,1 *M* cu un volum egal de nitrat de argint 0,1 *M* și solubilizînd precipitatul în 0,5 volum de hidroxid de sodiu *M*.

Determinările efectuate cu hidrogen pur au arătat că acest gaz reduce foarte încet ASB-ul în comparație cu oxidul de carbon care, aflat în exces, îl reduce imediat și complet. Absorbția de lumină crește progresiv prin prelungirea contactului (tabela 1), ca în cazul aerului impurificat cu mici cantități de CO.

După un contact de 22 ore între hidrogenul pur și reactiv, absorbția de lumină a solului (violet) echivalează aproximativ cu aceea observată la concentrația de abia 0,15% CO în aer (fig. 2).

Tabela 1

Timp de contact, ore	2	8	17	22	28
Moduli de extincție m_{S42}	0,248	1,10	2,02	4,15	5,97

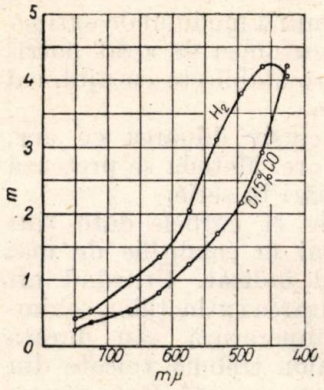


Fig. 2.

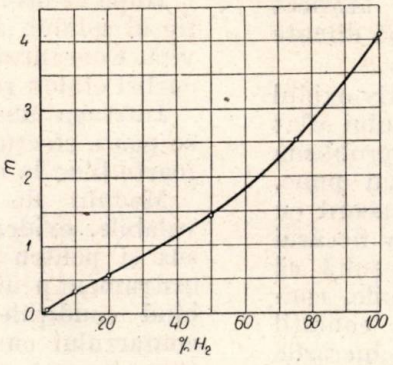


Fig. 3.

Solul obținut în prezența hidrogenului are o nuanță portocalie-cenușie, corespunzătoare absorbției mărite de lumină din galben pînă la albastru, pe cînd cel generat de CO, colorat în galben-brun, absoarbe mult în violet în raport cu restul spectrului luminos. Ca urmare, măsurătorile de extincție au fost urmărite în acest domeniu, în jurul lungimii de undă de 420 mμ (filtru S42 al fotometrului Pulfrich). Absorbția de lumină a fost exprimată în moduli de extincție, care nu prezintă variații apreciabile la grosimi diferite de strat.

Urmărind variația extincției pe amestecuri de hidrogen și aer, s-a constatat că aceasta nu crește proporțional cu concentrația gazului (fig. 3). Dacă pînă pe la 10% H_2 creșterea este aproximativ liniară, de la această concentrație în sus panta curbei se micșorează pentru a crește din nou peste 50%. Această abatere de la legea Lambert-Beer, datorită probabil unei reacții secundare, nu se observă la oxidul de carbon, unde absorbția de lumină în violet crește liniar cu concentrația [3, 6, 7]. Ca urmare, ideea unei corecții de extincție, proporțională între limite largi cu concentrația hidrogenului și aplicabilă la analiza amestecurilor de CO, H_2 și aer, a fost părăsită.

Influența hidrogenului asupra dozării oxidului de carbon a fost cercetată pe cinci serii de determinări, efectuate la concentrații fixe de gaz: 0, 2, 5, 10 și 20% H_2. Concentrația oxidului de carbon a fost variată între 0,001 și 0,4%, limită peste care reducerea ASB nu a mai fost urmărită din cauza creșterii excesive a absorbției de lumină și a depunerii parțiale de argint redus pe pereții vasului de reacție.

Rezultatele obținute sînt înregistrate în tabela 2 și reprezentate grafic în fig. 4. Fiecare punct reprezintă media a două determinări. La calcularea valorilor, s-a scăzut corecția dată de o probă oarbă, executată prin păstrarea soluției reactiv de 22 ore, urmată de fotometrare ($m_{S42} = 0,015$).

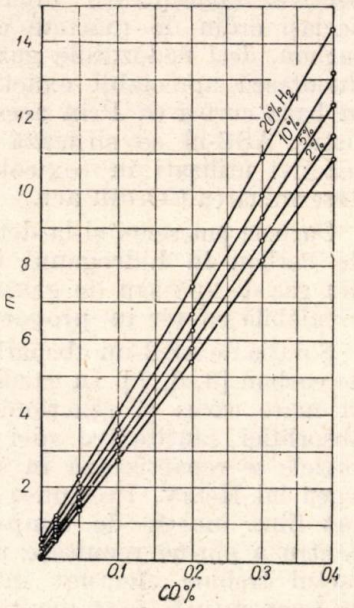


Fig. 4.

Tabela 2

Concentrația CO, %	Moduli de extincție, m_{S42}				
	20% H_2	10% H_2	5% H_2	2% H_2	0
0,4	14,37	13,15	12,40	11,50	10,90
0,3	10,95	9,90	9,35	8,78	8,15
0,2	7,45	6,65	6,22	5,85	5,32
0,1	4,10	3,55	3,27	3,05	2,75
0,05	2,27	1,96	1,70	1,35	1,35
0,02	1,25	0,95	0,79	0,66	0,55
0,01	0,90	0,695	0,48	0,375	0,24
0,005	0,75	0,55	0,355	0,20	0,135
0,001	0,60	0,405	0,220	0,10	0,30
0	0,58	0,355	0,180	0,075	0,075

După cum se observă din grafic, pentru o concentrație dată de hidrogen, modulii de extincție variază liniar cu concentrația oxidului de carbon. Absorbția de lumină datorită hidrogenului și oxidului de carbon nu se însumează aditiv: curbele nu sînt paralele. Diferența datorită hidrogenului crește și ea, o dată cu concentrația oxidului de carbon.

Pentru determinarea oxidului de carbon din amestec, concentrația hidrogenului trebuie stabilită în prealabil printr-una dintre metodele uzuale (de exemplu prin combustie selectivă).

La concentrații superioare celei de 20% H_2 sau la valori intermediare, proba de analizat se diluează cu aer, acordînd concentrația hidrogenului la una din curbe. Între 0—2% H_2 se poate opera prin interpolare între curbele respective. Concentrații mici de hidrogen, de același ordin de mărime cu ale oxidului de carbon, deci nedozabile gazvolumetric, nu influențează apreciabil exactitatea determinării în baza curbei *O*. Prin acest element caracteristic, ASB-ul se situează deasupra celorlalți reactivi utilizați în toxicologia industrială la determinarea CO din aer.

Curbele pot servi și la determinarea oxidului de carbon în hidrogenul industrial, fabricat din gaz de apă sau de generator, după diluare prealabilă cu aer în proporție de 1/5.

Soluția de ASB nu absoarbe cantitativ oxidul de carbon [3, 6, 7]. În cazul hidrogenului aflat în mare exces și reacționînd lent, problema absorbției cantitative nici nu se mai pune. Gazele se repartizează în soluție în acord cu legea lui Henry. Presiunea parțială a fiecărui gaz fiind funcție de temperatură, rezultă că pentru a obține rezultate reproductibile, contactul trebuie efectuat în aceleași condiții de temperatură, fapt menționat și în lucrările anterioare. Această condiție se realizează ușor prin păstrarea probelor în termostat, pe toată durata contactului. În tabela 3 sînt prezentate cîteva cifre orientative, referitoare la influența temperaturii.

Diferența de temperatură afectează mai mult hidrogenul decît oxidul de carbon.

Tabela 3

Concentrația gazelor	m_{S42}	
	20°C	26°C
20% H_2, în aer	0,58	0,91
0,1% CO, în aer	2,77	3,15
20% H_2 + 0,1% CO, în aer	4,09	5,17

Determinarea oxidului de carbon

Înainte de a proceda la determinarea propriuzisă, se stabilește concentrația hidrogenului în amestecul de analizat și se verifică într-o probă aparte prezența CO, prin virajul soluției de ASB în galben [5].

Dacă se bănuiește prezența amoniacului sau a hidrogenului sulfurat, se spală gazul prin H_2SO_4, respectiv NaOH 20%. Alte impurități (aldehide, mercaptani etc.) se îndepărtează în modul cunoscut.

Prin diluarea cu aer, se aduce concentrația hidrogenului la nivelul uneia din curbele etalon, apoi se introduce amestecul gazos într-un balon Erlenmayer de 100 cm^3 (fig. 1) concomitent cu evacuarea apei din acesta. Balonul astupat se lasă să stea cu gura în jos circa 1/2 oră, la temperatura laboratorului (18—20°C), apoi se evacuează apa rămasă în balon. La urmă, se introduc 10 cm^3 soluție ASB în modul arătat mai sus, se închide și se lasă în termostat la 20°C.

După 22 ore, se determină modulul de extincție al solului, alegînd grosimea de strat potrivită. Concentrația CO se stabilește cu ajutorul curbei etalon respective.

Întreaga analiză, inclusiv diluarea cu aer, se poate efectua în 24 ore. Metoda se pretează foarte bine la determinări în serie.

Modulii de extincție și curbele date sînt valabile, evident, numai în condițiile de mai sus și pentru aparatul indicat. Utilizînd alt instrument pentru măsurarea extincțiilor, schimbînd condițiile de temperatură sau durata contactului curbele etalon trebuie trasate din nou. Această operație se execută fără nici o dificultate, cu ajutorul aparaturii folosite de noi.

BIBLIOGRAFIE

1. Bayer F., Gasanalyse, Berlin, 1941.
2. Chovin P., Gion L., C., 1936, II, 1766.
3. Ciuhandu Gh., Studii cercet. Chimie, Acad. R.P.R., 1955, *III*, 3—4, 243.
4. Ciuhandu Gh., Studii cercet. științ. Acad. R.P.R., 1955, *II*, 1—4, 133, Timișoara.
5. Ciuhandu Gh., Studii cercet. Chimie, Acad. R.P.R., 1956 *IV*, 3—4, 189.
6. Ciuhandu Gh., Z. analyt. Chem. 1957, *155*, 321.
7. Ciuhandu Gh., Z. analyt. Chemie, 1958, *161*, 345.
8. Coppens L., C., 1938, *II*, 348.
9. Dittrich E., Angew. Chemie, 1930, *43*, 979.
10. Kling A., Rouilly M., Claraz M., C. R. Acad. Sci. 1936, 202, 1178; C. 1936, *II*, 2178.
11. Manchot W., Lehmann G., Ber. dtsch. chem. Ges. 1931, *64*, 1261; C. 1931, II, 1929.
12. Manchot W., Scherer O., Ber. dtsch., chem. Ges. 1927, 60, 326; C. 1927, *I*, 1710.
13. Pieters H. A. I., Z. analyt. Chem., 1931, *85*, 50; Chem. Weekbl. 1931, *28*, 335; C. 1931, *II*, 1166.
14. Scocinschi A. A., Comarov V. B. Aerajul minier, 1951, 41, Editura Tehnică București.
15. Ullmann F., Enzykl. techn. Chemie, 1930, 5, 172.

Institutul de Igienă
Laboratorul de Toxicologie
Timișoara

O NOUĂ METODĂ DE DOZARE A CLORHIDRATULUI ESTERULUI DIETILAMINOETILIC AL ACIDULUI BENZILIC (SUAVITIL, BENACTIZIN, NERVATIL)

M. Sterescu, N. Keim şi H. Aftalion

Întrebuinţat în terapeutică, datorită acţiunii sale ataraxice, produsul a fost sintetizat şi în cadrul Institutului de Cercetări Chimico-Farmaceutice din Bucureşti şi urmează să fie pus în comerţ sub denumirea de Nervatil comprimate, cu un conţinut de 1 mg substanţă pentru un comprimat.

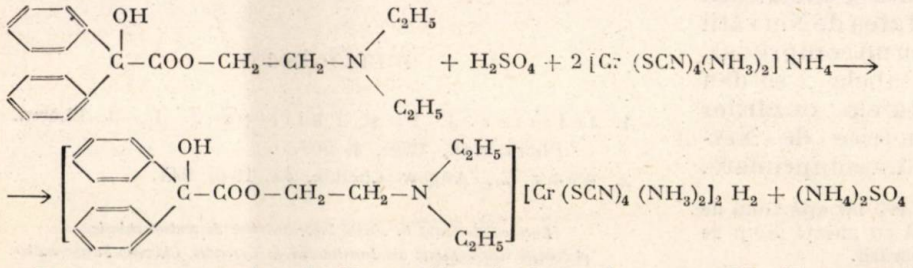
Pentru substanţa pură literatura recomandă o metodă de dozare volumetrică-alcalimetrică, iar pentru dozarea Nervatilului din comprimate, o metodă spectrofotometrică, în ultraviolet, care poate surprinde hidroliza şi deci inactivarea în timp a comprimatelor [1].

Deşi literatura consultată afirmă că reacţia de precipitare cu reinekat de amoniu [2] (tetratiocianato-diamino cromat de amoniu) nu este cantitativă şi deci nu poate fi folosită la dozare, am socotit totuşi că studiul acestei reacţii este util, deoarece ar fi putut fi folosită şi la dozarea substanţei din comprimate, în afară de faptul că ar fi reprezentat o contribuţie ştiinţifică originală.

Din încercările efectuate s-a stabilit că precipitarea în mediu de acid sulfuric este ceva mai avantajoasă. Precipitatul, după separare şi spălare în anumite condiţii, se dizolvă în acetonă, iar reinekatul se dozează argentimetric.

S-a constatat experimental că la 1 ml soluţie $n/10$ de nitrat de argint, corespund 0,01819 g Nervatil. Deoarece greutatea moleculară a Nervatilului este 363,873, pentru precipitarea unui mol de Nervatil sînt necesari 2 moli de reinekat de amoniu.

Din aceste constatări, precum şi din datele analitice corespunzătoare complexului format, rezultă că reacţia care are loc desfăşoară conform schemei de mai jos :



Deoarece complexul Nervatil-reinekat de amoniu este solubil în acetonă, formînd o soluţie colorată în violet, am încercat să stabilim o micrometodă fotometrică bazată pe această comportare a complexului. Încercările noastre au dovedit că legea Beer-Lambert se verifică, iar rezultatele sînt reproductibile. Micrometoda fotometrică stabilită am folosit-o la dozarea Nervatilului din comprimate, după o prealabilă verificare a rezultatelor obţinute, prin metoda spectrofotometrică în ultraviolet.

Partea experimentală

I. **Dozarea argentimetrică a Nervatilului după precipitare cu reinekat.** 0,25—0,40 g substanţă, exact cîntărită, se dizolvă în 250 ml apă, la balon cotat. 30 ml din această soluţie se tratează cu 3 picături de acid sulfuric 10 % şi se adaugă apoi, sub agitare continuă, 10 ml reactiv*). Precipitatul, de culoare roşie-violetă se lasă să se depună si se aduce cantitativ, într-un creuzet filtrant I.G. 4 cu o soluţie apoasă 0,1 % de reinekat de amoniu. Precipitatul se spală la vid, de trei ori cu cîte 2 ml soluţie apoasă 0,1 % de reinekat de amoniu şi de două ori cu cîte 0,5 ml apă, răcită la ghiaţă. Se esorează cinci minute.

Precipitatul se dizolvă în 25 ml acetonă. Soluţia acetonică se aduce cantitativ prin spălare cu 20—30 ml apă, într-un balon cotat de 100 cm^3. Se adaugă 20 ml soluţie de nitrat de argint $n/10$, 3 picături acid azotic 10% şi se completează pînă la semn cu apă. Se agită 50 ml din soluţia filtrată, se pipetează într-un Erlenmayer, se adaugă 2 ml alaun feri-amoniacal şi se titrează excesul de nitrat de argint cu soluţie de sulfocianură de amoniu $n/10$.

1 ml soluţie de nitrat de argint $n/10$ corespunde la 0,01819 g Nervatil.

În tabela 1 se prezintă rezultatele dozărilor obţinute prin metoda argentimetrică. Se observă că erorile nu depăşesc ± 2%.

Tabela 1

DOZAREA ARGENTIMETRICĂ A NERVATILULUI

Nr. crt.	Nervatil luat, g	Nervatil găsit, g	Eroare, %
1	0,025	0,0252	+0,8
2	0,028	0,0284	+1,4
3	0,030	0,0303	+1,0
4	0,040	0,0398	−0,5
5	0,050	0,0504	+0,8

II. **Dozarea fotometrică a Nervatilului din comprimate.** 1. *Stabilirea curbei etalon de extincţie.* În trei eprubete, se pipetează 2,5 ml,

*) 0,5 g reinekat de amoniu se agită timp de o oră cu 25 ml apă ; se filtrează ; soluţia poate fi folosită 48 de ore.

respectiv 5 ml şi 7,5 ml dintr-o soluţie etalon de Nervatil (0,10 g Nervatil la 100 ml acid clorhidric 1%). Volumele se aduc la 10 ml cu acid clorhidric 1%. Se agită.

Se pipetează în fiecare eprubetă cîte 4 ml reactiv*), se agită şi se lasă 30 min în apă cu ghiaţă. Se filtrează la vid, prin creuzete fil-

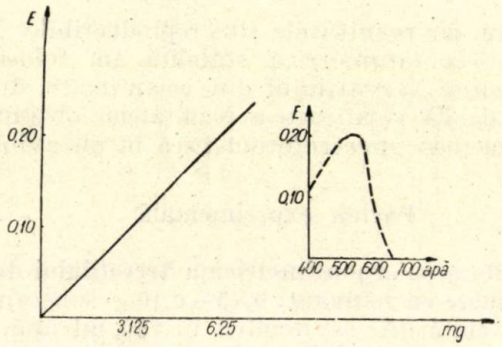


Fig. 1. Curba etalon de extincţie şi curba tipică de absorbţie a complexului colorat al Nervatilului cu reinekat de amoniu. Cuva de 1 cm. F. S. S_{53} (530 mμ)

trante I.G.4 şi se spală cu apă răcită la ghiaţă, pînă ce apa de spălare rămîne incoloră.

Precipitatele se dizolvă fiecare în cîte 10 ml acetonă şi se citesc la fotometrul Pulfrich, pe filtrul S53, în cuva de 1 cm grosime, faţă de apă ca martor.

În fig. 1 este redată curba etalon de extincţie şi curba tipică de absorbţie.

2. *Dozarea Nervatilului din comprimate.* Într-un balon cotat de 50 cm^3 se cîntăreşte exact o cantitate de pulbere, corespunzătoare la circa 25 mg Nervatil. Se adaugă 40 ml acid clorhidric 1%, se astupă balonul şi se agită mecanic 10 min. Se aduce la semn cu acid clorhidric 1 %, se agită şi se filtrează 10—20 ml.

Într-o eprubetă se pipetează 10 ml din soluţia filtrată, se adaugă 4 ml reactiv, se agită şi se lasă 30 min în apă cu ghiaţă. Se filtrează la vid printr-un creuzet I.G.4 şi se lucrează mai departe aşa cum s-a arătat la stabilirea curbei etalon de extincţie. Din extincţia citită se calculează cantitatea de Nervatil pentru un comprimat.

În tabela 2 se dau rezultatele dozărilor fotometrice de Nervatil din comprimate.

Tabela 2

DOZAREA FOTOMETRICĂ A NERVATILULUI DIN COMPRIMATE

Nr. crt.	Nervatil luat, g	Nervatil găsit, g	Eroare, %
1	0,005	0,0052	+4
2	0,005	0,0048	−4
3	0,005	0,00475	−5
4	0,005	0,0048	−4
5	0,005	0,0049	−2

*) 2 g reinekat de amoniu se agită cu 100 ml apă timp de 10 min. Se filtrează şi se răceşte în apă cu ghiaţă timp de 30 min. Soluţia se foloseşte în ziua preparării.

Dozările fotometrice au fost verificate prin spectrofotometrie în ultraviolet *) dovedindu-se următoarele :

a) substanţa din comprimate nu se descompune în interval de un an ;

b) metoda fotometrică poate fi folosită pentru dozarea Nervatilului din comprimate condiţionate în prezenţă de stabilizanţi [1].

În tabela 3 prezentăm rezultatele comparative obţinute la dozarea Nervatilului din comprimate, după 3, 6, 9 şi 12 luni, prin metodele fotometrică şi spectrofotometrică.

Tabela 3

DOZAREA NERVATILULUI DIN COMPRIMATE PRIN METODELE FOTOMETRICĂ ŞI SPECTROFOTOMETRICĂ, DUPĂ 3, 6, 9 ŞI 12 LUNI

Nr. crt.	După 3 luni		După 6 luni		După 9 luni		După 12 luni	
	Fotom. mg	Spectr. mg	Fotom. mg.	Spectr. mg	Fotom. mg	Spectr. mg	Fotom. mg	Spectr. mg
1	1,02	0,99	1,03	1,01	0,99	1,01	1,01	0,99
2	1,01	1,02	1,01	0,99	1,01	1,02	1,02	1,01

Concluzii

1. S-a instituit o nouă metodă, argentimetrică pentru dozarea clorhidratului esterului dietilaminoetilic al acidului benzilic (Suavitil, Benactizin, Nervatil) după precipitare cu reinekat de amoniu.

2. S-a instituit o nouă metodă fotometrică pentru dozarea clorhidratului esterului dietilaminoetilic al acidului benzilic (Suavitil, Benactizin, Nervatil) folosind complexul colorat care se formează la tratare cu reinekat de amoniu.

3. S-a dovedit că metoda fotometrică poate fi folosită pentru dozarea substanţei din comprimatele condiţionate în prezenţă de stabilizanţi.

*) Mulţumim şi pe această cale tov. S. Haragea şi V. Topa de la Institutul de Fizică al Academiei, pentru sprijinul de care ni l-au dat.

BIBLIOGRAFIE

1. Jeferies J. P. şi Phillips J. I., J. Pharm. Pharmacol., 1956, *8*, 907.
2. Mahr C., Angew. Chemie, *53*, 1940, 241.

Lucrare efectuată în cadrul laboratoarelor de control chimic şi control fizico-chimic ale Institutului de Cercetări Chimico-Farmaceutice

CONTRIBUȚII LA OBȚINEREA SORBITEI PE CALE ELECTROCHIMICĂ

Nota a II-a

Gh. Weisz

N. G. Belenikaia și H. A. Belozerskii [1] arată că, la reducerea electrolitică a sorbitei, se poate obține un randament de curent mai bun prin folosirea drept material catodic a unui aliaj de Al : Ni = 1 : 1 sau 1 : 3, decît prin folosirea plumbului amalgamat. Totodată, autorii demonstrează că, la temperaturi înalte, obțin o exploatare aproape cantitativă a curentului. Remarcă însă că la temperaturi peste 30°C încep să se observe în catolit semne de rezinificare, care progresează cu creșterea temperaturii și, îndeosebi cu creșterea alcalinității catolitului. Din această cauză, autorii recomandă — în cazul cînd se urmărește izolarea produselor de electroliză — să se lucreze la temperatura camerei.

Avînd în vedere posibilitățile multiple de întrebuințare a sorbitei în industria noastră, s-a propus să se studieze obținerea electrochimică a sorbitei și într-un domeniu nediscutat în lucrarea citată. În consecință s-au fixat următoarele obiective de cercetare :

— folosirea unui aliaj de Al : Ni, în care componenții intră într-un alt raport decît cel indicat în lucrarea lui N. G. Belenikaia;

— studierea procesului electrolitic la temperaturi între 30 și 50°C, și

— determinarea *p*H-urilor optime, corespunzătoare diferitelor temperaturi de lucru, în vederea obținerii unui randament maxim în sorbită albă.

Folosind aliajul Al : Ni = 3 : 1, s-a reușit să se obțină în anumite condiții de lucru, randamentul de curent din tabela 1.

Tabela 1

RANDAMENTE DE CURENT OBȚINUTE FOLOSIND ALIAJUL AL : Ni, 3 : 1

Nr. exp.	Material catodic	Concentrația inițială în glucoză, g/l	Concentrația finală, g/l	*p*H	Temperatura, °C	Densitate de curent, A/dm²	Randament de curent, %
10	Aliaj Al : Ni 3 : 1	330	30	8,5—10	20—25	1,26	64
16	Aliaj Al : Ni 3 : 1	430	30	9,6—10	30—35	1,60	52,6

În ce privește variația influenței temperaturii și a *p*H-ului asupra randamentului și asupra culorii produsului finit, datele experimentale sînt redate în tabelele 2, 3, 4, 5, 6.

Tabela 2

VARIAȚIA RANDAMENTULUI DE SORBITĂ BRUTĂ ÎN FUNCȚIE DE TEMPERATURĂ, MENȚINÎND *p*H-ul ÎNTRE VALORILE 7,7 ȘI 8,6 ȘI RAPORT CATODIC = 7,85. CONCENTRAȚIA INIȚIALĂ DE GLUCOZĂ 600 g/l; CONCENTRAȚIA FINALĂ 30 g/l

Nr. exp.	Temperatura, °C	Densitatea de curent, A/dm²	Randamentul de curent, %	Randamentul în sorbită, %	Culoarea produsului
19	30—35	2,32	39	75,0	albă
21	35—40	2,12	37	73,5	slab gălbuie
23	40—45	1,86	45	67,0	albă
25	40—45	1,52	57,5	82,5	albă
27	45—50	1,86	43,5	76,0	albă

Tabela 3

VARIAȚIA RANDAMENTULUI DE SORBITĂ BRUTĂ ÎN FUNCȚIE DE TEMPERATURĂ, MENȚINÎND *p*H-ul ÎNTRE VALORILE 9,5 ȘI 10 ȘI RAPORT CATODIC = 8,5. CONCENTRAȚIA INIȚIALĂ DE GLUCOZĂ 600 g/l, CONCENTRAȚIA FINALĂ 30 g/l

Nr. exp.	Temperatura, °C	Densitatea de curent, A/dm²	Randament de curent, %	Randament în sorbită brută, %	Culoarea produsului
18	35—40	2,26	32,5	50	slab gălbuie
20	35—40	1,29	44,8	58	galbenă
22	40—45	1,68	44,9	52,5	galbenă
26	45—50	1,72	43,6	55,5	brună

Tabela 4

VARIAȚIA RANDAMENTULUI DE SORBITĂ BRUTĂ ÎN FUNCȚIE DE *p*H, MENȚINÎND TEMPERATURA CATOLITULUI ÎNTRE 35 ȘI 40°C. CONCENTRAȚIA INIȚIALĂ DE GLUCOZĂ 600 g/l, CONCENTRAȚIA FINALĂ 30 g/l

Nr. exp.	Raport catodic, dm²/l	Densitate de curent, A/dm²	Randament de curent, %	*p*H	Randament în sorbită brută, %
33	6,65	1,50	51,0	6,9—7,4	6,60
34	7,75	1,72	34,3	7,4—7,8	60,0
35	7,75	1,50	44,0	7,8—8,2	57,5
36	6,85	1,72	64,0	8,2—8,7	80,0
37	7,05	1,65	50,0	8,7—9,2	58,0
38	8,50	1,34	49,0	9,2—9,7	66,5

Tabela 5

VARIAȚIA CONSUMULUI DE ENERGIE ELECTRICĂ, NECESARĂ PENTRU REDUCEREA A 1 kg DE GLUCOZĂ, RESPECTIV PENTRU OBȚINEREA A 1 kg SORBITĂ BRUTĂ, ÎN FUNCȚIE DE TEMPERATURĂ, LA UN *p*H DE 7,7—8,6; RAPORT CATODIC = 7,85; CONCENTRAȚIA INIȚIALĂ ÎN GLUCOZĂ 600 g/l; CONCENTRAȚIA FINALĂ 30 g/l

Nr. exp.	Temperatura, °C	Densitatea de curent, A/dm²	Energie consumată pentru: Reducerea a 1 kg glucoză, W/h	Energie consumată pentru: Obținerea a 1 kg sorbită brută W/h	Culoarea produsului
19	30—35	2,32	4 460	5 950	albă
21	35—40	2,12	4 420	6 025	slab gălbuie
23	40—45	1,86	3 300	4 900	albă
25	40—45	1,52	2 240	2 700	albă
27	45—50	1,86	3 000	3 960	albă

Tabela 6

VARIAȚIA CONSUMULUI DE ENERGIE ELECTRICĂ, NECESARĂ PENTRU REDUCEREA UNUI kg DE GLUCOZĂ, RESPECTIV PENTRU OBȚINEREA UNUI kg DE SORBITĂ BRUTĂ, ÎN FUNCȚIE DE *p*H, LA O TEMPERATURĂ ÎNTRE 35 ȘI 40°C. CONCENTRAȚIA INIȚIALĂ DE GLUCOZĂ 600 g/l; CONCENTRAȚIA FINALĂ 30 g/l

Nr. exp.	*p*H	Raport catodic, dm²/l	Densitate de crent, A/dm²	Energie consumată pentru: Reducerea a 1 kg glucoză, W/h	Energie consumată pentru: Obținerea a 1 kg sorbită brută, W/h
33	6,9—7,4	6,65	1,50	2 920	4 380
34	7,4—7,8	7,75	1,72	4 150	6 250
35	7,8—8,2	7,75	1,50	3 200	5 620
36	8,2—8,7	6,85	1,72	2 000	2 500
37	8,7—9,2	7,05	1,65	2 960	5 040
38	9,2—9,7	8,50	1,34	2 680	3 830

În toate experiențele, s-au folosit diafragme din porțelan, confecționate de fabrica „Iris" din Cluj.

Concluziile ce se pot trage din rezultatele experimentale sînt următoarele :

— Aliajul de Al : Ni = 3 : 1 este echivalent ca material catodic cu aliajele similare din literatură.

— Lucrînd la temperaturi între 30 și 50°C, la un *p*H între 7,7 și 8,6, în condițiile date în tabela 2, nu se observă semne de rezinificare în catolit, randamentul de curent maxim obținut fiind de 57,5 %, cu un randament corespunzător în sorbită brută de culoare albă, de 82,5 %.

— Conducînd procesul electrochimic la un *p*H de 9,5—10, încep a se observa semne de rezinificare în catolit, chiar între 30 și 35°C.

— Menținînd temperatura constantă între 35 și 40°C, dar variind *p*H-ul între 6,9 și 9,7, randamentul de curent optim s-a obținut la un *p*H de 8,2—8,7, în valoare de 64 %, obținîndu-se un randament în sorbită brută de 80 %. Energia electrică consumată pentru obținerea unui kilogram de sorbită s-a ridicat în acest caz la 2,5 kW/h.

BIBLIOGRAFIE

1. Belenikaia N. G., Belozerskii H. A., J. O. Ch. 9, XIX, 1949.
2. Sanders M. T., Halles R. A., J. Electrochem. Soc. 96, 1949, p. 241—253.

ÎMBUNĂTĂȚIREA VIRAJULUI LA DETERMINAREA VOLUMETRICĂ A SULFAȚILOR ÎN PREZENȚĂ DE ALIZARINSULFONAT DE SODIU, PRIN FOLOSIREA UNUI INDICATOR MIXT

D. Ceaușescu

Printre metodele rapide actuale de determinare a sulfaților, cel mai mare interes îl prezintă determinarea titrimetrică directă, cu o soluție de sare de bariu, în prezență de alizarinsulfonat de sodiu ca indicator de absorbție, instituită de Fritz și Freedland [1].

Metoda este foarte rapidă, exactă și prin modificarea adusă de către Le Peintre și Richard, [2] care adaugă o suspensie de sulfat de bariu ca suport de absorbție, de o mare sensibilitate.

Singurul dezavantaj al metodei îl constituie faptul că deși virajul la echivalență este brusc, trecerea de la slab galben la roz foarte slab este abia perceptibilă. Aplicarea metodei cere exercițiu și impune compararea (după Le Peintre și Richard, indispensabilă) cu o probă nevirată.

Formarea unui indicator mixt, prin adaosul drept component de contrast a albastrului de metilen, duce la o îmbunătățire evidentă a virajului de adsorbție.

Pentru 50 ml soluție de analizat (pretratată pentru eliminarea cationilor și anionilor jenanți), exact neutralizată + + 1 ml soluție de $HClO_4$ 0,1 *n* (sau HCl 0,1 *n*) + 40 ml alcool etilic de 96% + 1-2 ml suspensie de $BaSO_4$ [2] se folosesc 0,4 ml soluție apoasă de alizarinsulfonat de sodiu 0,1% și 0,15 ml soluție apoasă 0,02 % de albastru de metilen.

Culoarea inițială a probei este verde. În apropierea punctului de echivalență, culoarea verde slăbește și apoi dispare, iar chiar la punctul de echivalență trece în cenușiu deschis (privit prin transparență are nuanță extrem de slabă albastru-violetă).

BIBLIOGRAFIE

1. Fritz J. S. și Freedland M. Q., Analitical Chemistry, *26*, 1593, 1954.
2. Le Peintre M. și Richard J., Chimie Analytique, *39*, 331, 1957.

Institutul de Igienă și Sănătate Publică
Filiala Timișoara
Laboratorul de Fizico-Chimie

CINCI ANI DE LA INTRAREA ÎN FUNCȚIUNE A PRIMEI CENTRALE ATOMOELECTRICE

La 27 iunie a.c. s-au împlinit cinci ani de la darea în exploatare, în U.R.S.S., a primei centrale atomoelectrice din lume.

Prima centrală atomoelectrică are o putere de 5 000 kW, posedînd o schemă cu două circuite termice și un reactor nuclear cu neutroni lenți, cu moderator cu grafit și cu apă obișnuită la 100 at. Reactorul centralei este un cilindru de 4,6 m înălțime și 3 m diametru, zidit într-un bloc de grafit. Puterea termică a reactorului este de 30 000 kW. Combustibilul nuclear al centralei este uraniu îmbogățit cu 5% U^{235}. Încărcătura totală de combustibil a reactorului este de 550 kg uraniu, dintre care numai 27,5 kg U^{235} asigură funcționarea centralei timp de 200 zile.

Barele de combustibil cu diametrul de 65 mm și lungimea de 1 700 mm sînt prevăzute cu un orificiu central, prin care circulă fluidul de răcire și patru orificii laterale, înconjurate de un strat de uraniu drept combustibil, servesc pentru ieșirea apei din reactor. Pentru asigurarea protecției biologice, reactorul nuclear este înconjurat de un perete de beton de 3 m grosime, iar între reactor și perete circulă un strat de apă cu grosimea de 1 m. Temperatura apei la ieșirea din reactor (280°C) permite să se obțină, în circuitul secundar, abur la presiune de 12,5 at și 270°C. Aburul pune în acțiune turbinele care, la rîndul lor, antrenează un generator electric de 5 000 kW. Pentru evitarea apariției aerului cu impurități radioactive în centrală, se absoarbe aerul din încăperi și se refulează în atmosferă printr-un coș metalic înalt.

În cei cinci ani care au trecut, constructorii primei centrale atomoelectrice din lume au căpătat o bogată experiență, permițînd trecerea la proiectarea și construirea unor puternice centrale atomoelectrice în U.R.S.S. Astfel, în luna septembrie 1958, a intrat în funcțiune, în U.R.S.S., prima parte de 100 000 kW a uriașei atomocentrale de 600 000 kW.

În Uniunea Sovietică sînt în curs de construcție o serie de centrale atomoelectrice, care în anul 1960 vor furniza o energie egală cu 2,5 milioane kW.

Construcția centralelor atomoelectrice în U.R.S.S. este un exemplu în folosirea pașnică a energiei atomice.

EXPOZIȚIA CONSTRUCȚIEI ECONOMICE ÎN REPUBLICA POPULARĂ CHINEZĂ

De curînd, în pavilionul mare de pe țărmul lacului Herăstrău, expoziția construcției economice în R. P. Chineză a atras zilnic mii de vizitatori. Expoziția a arătat realizările obținute în primul cincinal 1953—1957, cît și în anul 1958, „anul marelui asalt" al economiei chineze.

De la intrare, harta indicînd principalele centre industriale ale Chinei populare te întîmpină cu două cifre elocvente: 650 milioane locuitori și 9 597 000 km², comparabilă cu întreaga Europă și aproximativ de 40 de ori cît țara noastră.

Un imens potențial material și uman, pus în valoare de noile orînduiri sociale și politice care au descătușat economia țării de ferecarea colonialistă.

Ritmul acestei redeșteptări este impresionant. Structura social economică a fost răsturnată într-un singur cincinal, trecînd peste 90% din economie sub forma socialistă:

	Anul 1952	*Anul 1958*
Economia de stat	19%	33%
Economia cooperatistă	1,5%	56%
Economia mixtă	0,7%	8%
Economia individuală	72,0%	3%
Economia capitalistă	7%	sub 0,1%

S-au alocat investiții de 55 miliarde iuani numai în construcții capitale.

Dintre cele peste 10 000 obiective industriale atinse în primul cincinal, 637 au fost întreprinderi chimice și 253 în industria hîrtiei.

Efortul uriaș în care au fost antrenați zeci și sute de milioane de oameni, s-a oglindit în rezultatele obținute.

Producția a crescut rapid. Dezvoltarea industriei metalurgice a constituit un obiectiv principal. Producția de oțel a crescut de la 1 350 000 t în 1952, la 5 350 000 t la sfîrșitul cincinalului, dublîndu-se în anul următor, 1958, atingînd 11 080 000 t și tinzînd spre 18 milioane tone în 1959. Producția de fontă urmează o curbă ascendentă similară.

Baza energetică se dezvoltă, de asemenea, rapid: de la 7 260 000 000 kWh s-a ajuns la o cantitate aproape împătrită în 1958 și se tinde către 40 miliarde kWh în 1959.

Pentru noi este interesantă dezvoltarea industriei chimice. Ritmul de creștere a producției este și aici impresionant, după cum arată graficele care ilustrează expoziția:

Produsul	Producția anuală în t		
	1952	1957	1958
Acid sulfuric, t	190 000	632 000	740 000
Sodă calcinată, t	192 000	506 000	640 000
Sodă caustică, t	79 000	198 000	270 000
Îngrășăminte chimice (exclusiv NH_4NO_3), t	181 000	631 000	811 000

Acest ritm de dezvoltare se menține în anul 1959. Planul prevede, de pildă, pentru îngrășămintele chimice 1,3—1,5 milioane tone în 1959.

Aceste rezultate au fost obținute atît grație colaborării cu celelalte țări ale lagărului socialist, și în primul rînd cu ajutorul U.R.S.S., cît și faptului că China populară a dezvoltat mult cercetările științifice. În 1957 erau peste 500 institute de cercetări științifice și peste 20 000 cercetători, adică un număr triplat față de începutul cincinalului.

Baza materială pentru o atare dezvoltare de mari proporții este asigurată. Comunicatul cu privire la dezvoltarea economiei naționale în 1958, anul marelui salt al economiei chineze, arată că au fost descoperite peste 160 000 zăcăminte de minereuri.

În expoziție sînt prezentate mostre de scheelit cu 65% WO_3, fluorină cu 97% CaF_2, piroluzită cu 80% MnO_2 și alte minereuri de mangan, ilmenit cu 48% TiO_2, realgar cu 85% As_4S_4, hematit cu 58% Fe, magnetit, talc etc., care arată tocmai această varietate de bogății din subsolul Chinei.

Iată cîteva date arătate în expoziție, indicînd creșterea producției la materii prime:

Produsul	1952	1957	1958	1959 (plan)
Sare, t	4 945 000	8 277 000	10 400 000	13 000 000
Cărbuni, mii t	66 490	130 000	270 000	380 000
Țiței, t	436 000	1 460 000	2 260 000	—

Nivelul înalt atins de metalurgia chineză apare evident după vizitarea expoziției construcției economice. Mașini-unelte de mare tehnicitate, produse ale industriei proprii, stau chezășie pentru îndeplinirea măreților sarcini trasate industriei chineze.

Expoziția a cuprins multe produse interesante: oțeluri speciale, articole de artizanat, de cosmetică, produse alimentare, aparate din domeniul electronicii, bunuri de larg consum din domeniul textile și pielărie, mașini agricole, pompe, compresoare, jucării mecanice și artistice, produse de papetărie, cîteva zeci de modele de stilouri, articole de menaj etc., remarcabile toate prin finețea execuției și calitatea lor. Ne vom mărgini însă la prezentarea mostrelor interesînd industria chimică.

O dezvoltare remarcabilă a luat-o în China populară industria de medicamente: cîteva standuri încărcate cu mostre variate fac dovada propășirii acestei industrii, atît de necesare pentru opera sanitară întreprinsă în China nouă. Un stand este ocupat cu extracte diverse de plante medicinale și extracte hormonale, în ambalaje remarcabile. Alte două standuri prezintă o serie de medicamente de sinteză fină (sulfatiazol, sulfadiazină, sulfamerazină, aspirină, antipirină), derivați piperazinici (citrat, fosfat etc.), gluconat de calciu, barbitol, precum și alte produse de sinteză, ca: salicilatul de fenil, metiltiouracil, santonină, acid nicotinic, metol etc.

Producția de penicilină a trecut de la 34,6 t în 1957 la 145 t în 1958.

Un stand întreg este ocupat cu o gamă largă de reactivi chimici și indicatori, purtînd pe etichete indicația M.W. a standardului respectiv.

Un alt compartiment prezintă o serie de produse de bază ale chimiei minerale, acizi minerali, produse sodice și clorosodice, săruri diverse, sticlă solubilă, derivați de fluor etc., iar un alt stand prezintă mostre de îngrășăminte chimice și de produse de combatere a dăunătorilor agricoli.

Într-un colț, un sortiment larg de anvelope, de la anvelope moto pînă la anvelope auto și de tractor, arată dezvoltarea mijloacelor autopurtate în China, unde s-au construit drumuri și șosele moderne, pentru a înlesni schimburile economice.

Un stand prezintă o serie de mase plastice de la granule pînă la obiectele presate, în culori și forme variate.

Un alt stand conține diverse bidoane și cutii cu lacuri și vopsele, care arată calitatea deosebită a acestor produse, cu o largă bogăție de nuanțe și cu luciul apreciat al lacurilor chinezești, care poate fi observat, de altfel, pe multe din exponatele prezentate.

În alte standuri sînt prezente mostre de borax, de oxid de magneziu cu minimum 88% MgO și maximum 2,5 CaO, oxid de antimoniu cu 99% Sb_2O_3, cuarț topit, siliciu pur, WO_3, iodoform, emetic etc., ceea ce arată tocmai sortimentul larg de produse chimice obținute de industria Chinei populare.

Industria electrotermică este reprezentată printr-o serie de produse valoroase: feroaliaje ca feromangan ferocrom, ferovanadiu, feronichel, ferofosfor, ferobor, ferosiliciu, mostre de carbid, blocuri de silicoaluminiu și silicomangan.

Probe de fier și plumb obținute electrolitic arată că procedeele electrochimice sînt aplicate pe scară largă.

Profilate și trefilate de aluminiu și de cupru arată că industria prelucrătoare de metale neferoase este dezvoltată în China populară.

O serie de mostre prezente în expoziție de galiu (99,99% Ga), bare de cadmiu cu 99,93% Cd, lingouri de antimoniu 99,8 % Sb), seleniu pur, lingouri de bismut (99,96% Bi), lingouri de cositor (99,8% Sn), lingouri de aliaj Babbit, sîrmă de tungsten, de molibden și de Dumet, arată progresele făcute în domeniul metalurgiei neferoase și al obținerii de metale rare și disperse.

Instalații de analiză rapidă, unele cu releuri electronice, cum este analizorul de CO_2 tip G.A.-21, și sticlărie de laborator de execuție ireproșabilă, arată că China populară s-a putut dispensa de import și în acest domeniu.

În domeniul aparatelor de măsură și control, semnalăm un analizor de gaze cu CO_2 prin infraroșii, un înregistrator automat de *p*H, în intervalul 1,5—11,5 *p*H cu o precizie de 0,1; un polarograf înregistrator automat, sensibilitate $2{,}5.10^{-9}$A cu precizie de 0,5 treaptă; un pirometru cu radiație, care măsoară între 600 și 1 800°C, un tacometru electronic C 57 de la 600 la 30 000 rot/min, diferite manometre, vacuumetre, debitmetre și alte aparate de măsură.

Producția acestor aparate de mecanică fină, atît de necesare industriei chimice, constituie încă o dovadă a înaltului nivel atins de industria chineză.

Impresia finală cu care pleacă vizitatorul expoziției este aceea că China nouă a realizat o adevărată revoluție industrială în transformarea socialistă a economiei urmărită în primul cincinal și că are toate condițiile obiective, începînd cu materia primă, pentru a deveni o puternică țară industrială, întărind astfel și mai mult lagărul păcii și socialismului.

★

CREAREA UNEI INDUSTRII DE DETERGENȚI SINTETICI ÎN U.R.S.S.

Conform cifrelor de plan, în anul 1965, 30—35% din cantitatea totală a agenților de spălare va fi înlocuită în U.R.S.S. prin detergenți sintetici. Se prevede ca, după 1965, circa 400 000t grăsimi anual, folosite pînă atunci la fabricarea săpunului și a altor agenți de spălare, vor fi puse la dispoziția populației ca aliment.

Actualmente în U.R.S.S. sînt în funcțiune 72 de fabrici care produc săpunuri și alți agenți de spălare, avînd o producție totală zilinică de 3 626 t. Se prevede că în anul 1965 se vor produce zilnic 4 400 t săpun de rufe, 1 400 t/zi săpun de toaletă. În acest scop, se vor construi 11 fabrici noi și se vor raționaliza și moderniza 14 fabrici existente. Metoda de fabricație continuă (procedeul „T.N.B.") va fi, de asemenea, introdusă. Acizii grași sintetici, obținuți prin oxidarea parafinei, vor fi folosiți în cantități mereu crescînde. Producția celor trei fabrici de acizi grași sintetici în funcțiune va fi mărită și se vor construi uzine noi. Astfel, producția acizilor grași sintetici va crește de zece ori pînă în 1965. Din acizii grași sintetici obținuți, fracțiunea $C_{10}—C_{20}$ se întrebuințează la fabricarea săpunului și a agenților de spălare, iar fracțiunea $C_7—C_9$ la obținerea plastifianților necesari industriei maselor plastice sau pentru alte scopuri. Pentru fracțiunea $C_1—C_4$ nu există încă o utilizare pe deplin satisfăcătoare, dar se prevede folosirea lor la sinteze organice și pentru sinteza rășinilor sintetice.

Instalațiile de hidrogenare vor fi folosite, de asemenea, pentru producerea unei cantități mai mari de materii prime pentru industria agenților de spălare. Se prevede că, în anul 1965, aceste instalații vor avea o capacitate totală de circa 1 000 000 t/an, din care aproximativ 220 000 t vor fi folosite la fabricarea săpunurilor, iar restul la fabricarea margarinei.

Uzina petrochimică din Krasnovodsk produce actualmente un alchil-aril-sulfonat, denumit „Sulfonol". Se lucrează după două metode originale.

Pentru fabricarea alcoolilor grași superiori, a fost elaborată de Institutul Petrochimic al Academiei de Științe o nouă metodă de oxidare directă a hidrocarburilor parafinice, folosind drept catalizatori, compuși de bor. În cursul acestui an vor intra în funcțiune două fabrici de alcooli grași folosind acest procedeu. O secție a Academiei din Moscova a elaborat o metodă de obținere a acizilor grași și a alcoolilor grași superiori din lanolină. Aceasta se saponifică sub presiune mare și apoi alcoolii și acizii se separă prin distilare în vid înalt. Compușii obținuți după această metodă sînt în curs de experimentare.

În Institutul petrochimic din Azerbaidjan a fost elaborată o nouă metodă de preparare a alchil-benzen-sulfonaților. Aceste produse se fabrică într-o nouă fabrică din Baku, sub denumirea de „Azoliat".

În Combinatul chimic din Kohtla-Iarve (R.S.S. Estonă) a intrat în funcțiune, în anul 1958, o stație semiindustrială pentru fabricarea alchil-sulfaților secundari din produse petroliere.

Fabricarea produselor superficial active neionogene este, de asemenea, programată. Produsele „OP-7" și „OP—10" sînt în curs de experimentare.

Concomitent cu dezvoltarea industriei de detergenți propriu-zise, se mărește corespunzător și producția materialelor de condiționare, cum sînt polifosfații de sodiu, metasilicatul de sodiu, perboratii, carboximetil-celuloza, agenții de înălbire optică etc.

★

UN IMPORTANT CENTRU AL ȘTIINȚEI CHIMICE

Nu de mult, Institutul fizico-chimic „L. I. Karpov" și-a sărbătorit 40 de ani de existență.

Acest institut, unul din primele institute științifice create de puterea sovietică, a fost organizat la sfîrșitul anului 1918, din inițiativa eminentului inginer chimist și activist pe tărîm social, L. I. Karpov. În memoria fondatorului său, Institutul a primit, în 1922, denumirea de Institutul „L. I. Karpov".

Institutul și-a început activitatea sub conducerea marelui savant și revoluționar, academicianul A. N. Bah, care a contribuit timp de 28 de ani la dezvoltarea institutului.

În primii ani de existență, cînd Uniunea Sovietică nu dispunea încă de o rețea largă de institute de cercetări științifice, lucrările institutului s-au orientat în diferite direcții, legate de crearea industriei chimice socialiste. A. N. Bah a semnalat necesitatea dezvoltării cercetărilor fizico-chimice ca bază a tehnologiei chimice moderne, orientînd lucrările institutului pe această cale.

În perioada 1930—1932, s-au desprins din institut o serie de laboratoare specializate, care au constituit nucleele unor noi institute de cercetări (chimia cărbunelui și a petrolului, fibre sintetice, mase plastice etc.), secții și laboratoare (cataliză, structura materiei, aerosoli etc.).

Încă din primii ani de activitate, institutul a realizat lucrări de mare importanță științifică. Dintre acestea, trebuie relevate în primul rînd lucrările lui A. N. Bah în domeniul fermenților și al teoriei proceselor lente de oxidare, lucrările în domeniul electrochimiei, studiile privind cinetica reacțiilor de oxidare, descompunerea și polimerizarea hidrocarburilor, sistemele coloidale, combinațiile oxigenate superioare ale metalelor alcaline, cinetica developării fotografice și acțiunii sensibilizatorilor, cinetica și mecanismul reacțiilor eterogene etc. Institutul „L. I. Karpov" a acordat asistență științifică institutelor departamentale de cercetări științifice, a participat la organizarea conferințelor științifice și la editarea revistelor științifice de specialitate.

Pentru meritele deosebite în domeniul științei și pentru îndeplinirea sarcinilor de stat, institutul a fost decorat cu ordinul Steagul Roșu al Muncii.

În perioada postbelică, volumul lucrărilor de cercetare științifică al institutului a crescut considerabil; pentru rezolvarea problemelor științifice s-au introdus metodele cele mai moderne de cercetare. Pornind de la necesitățile de dezvoltare a științei fizico-chimice și a industriei, în cadrul institutului au luat ființă o serie de noi laboratoare. Institutul a efectuat un mare număr de studii teoretice și a rezolvat o serie de probleme importante pentru economia națională. Numeroși colaboratori ai institutului (A. N. Bah, A. N. Frumkin, P. I. Kazarnovski, G. P. Nikolski, B. F. Ormont, N. S. Șafran, G. K. Boreskov, V. A. Karghin, S. S. Medvedev, S. D. Levina, M. I. Kagan K. A. Koceșkov și alții) au fost distinși cu premiul Stalin, pentru lucrări deosebit de valoroase.

În cei 40 de ani de existență, colaboratorii institutului au publicat peste 3 500 de lucrări științifice, din domeniul chimiei fizice.

În prezent, în cadrul institutului lucrează doi academicieni, cinci membri corespondenți ai Academiei de Științe a U.R.S.S., 15 doctori în științe și circa 90 de candidați în științe. Institutul cuprinde 18 laboratoare de cercetări științifice, conduse de savanți și specialiști cu renume în diferite domenii ale științei chimice.

Cercetările teoretice ale institutului sînt legate în special de studiul cineticii și mecanismului diferitelor procese fizico-chimice și de elaborarea problemelor fundamentale ale teoriei structurii chimice a materiei. Aceste cercetări servesc ca bază pentru rezolvarea unei serii de probleme tehnico-științifice, dintre care

citățm : *1*) studiul structurii și proprietăților polimerilor și elaborarea unor metode noi de obținere a polimerilor cu proprietăți definite ; *2*) crearea criteriilor științifice pentru alegerea catalizatorilor, în special pentru procesele de prelucrare catalitică a gazelor de rafinărie și gazelor naturale ; *3*) studiul proceselor din chimia radiațiilor și elaborarea metodelor de utilizare a energiei radiațiilor radioactive în chimie, cum și a metodelor de protecție împotriva radiațiilor ; *4*) studiul, elaborarea și intensificarea proceselor de separare a amestecurilor, bazate pe fenomenele de difuziune și transfer de masă (absorbție, adsorbție, rectificare, distilare moleculară, schimb de ioni, cromatografie etc.) ; *5*) studiul condițiilor de formare a aerosolilor, cercetarea proprietăților lor, elaborarea metodelor de filtrare etc.

În laboratoarele institutului, dotate cu aparatură modernă, își găsesc aplicații tot mai largi metodele noi de cercetare (rezonanță paramagnetică, spectroscopie, spectrometrie de masă, microscopie electronică etc.). Institutul posedă surse de radiații (betatron, accelerator electronic, surse puternice de radiații radioactive), pentru prelucrarea rezultatelor experimentale și utilizează mașinile electronice de calcul.

Institutul pregătește aspiranți la candidatura științifică, în cele mai importante domenii ale chimiei fizice.

Pe baza hotărîrilor plenarei C.C. al P.C.U.S. asupra dezvoltării accelerate a industriei chimice și, în special, a producției materialelor sintetice, institutul își concentrează eforturile pentru rezolvarea problemelor actuale ale industriei chimice, în special în domeniul elaborării unor metode noi de sinteză pentru materialele polimere.

*

În zilele de 19 și 20 ianuarie 1959 s-a ținut la Vlaarigen (Olanda) sesiunea Comisiei de Analize de pe lîngă Comitetul Internațional al Detergenței.

Comisia a ascultat rapoartele privind stadiul actual al analizelor de săpun, alchil-aril-sulfonaților de sodiu și alchilsulfaților primari. Comisia a însărcinat diferitele delegații cu executarea studiilor pentru următoarea sesiune, care va avea loc în luna septembrie 1959, la Milano.

NOI CENTRE ALE INDUSTRIEI CHIMICE ÎN R. P. CHINEZĂ

În R. P. Chineză sînt în curs lucrările de construire a puternicului centru al industriei chimice de la Harbin. La începutul acestui an intraseră în funcțiune un număr de 21 de fabrici din cele 65 planificate să fie construite în regiune, pînă în anul 1962.

Printre noile construcții, se numără un combinat de fibre sintetice, o uzină de cauciuc sintetic, două uzine de prelucrare a gazelor, fabrici de acid sulfuric și sodă caustică.

De asemenea, în regiunea Hopei, se construiește o fabrică de îngrășăminte cu o producție anuală de 800 000 t sulfat de amoniu. Instalația acestei noi uzine va fi complet automatizată.

CREȘTEREA PRODUCȚIEI DE CLORURĂ DE POLIVINIL ÎN R.P. POLONĂ

Producția de clorură de polivinil în R. P. Polonă este în continuă creștere. Fabrica de clorură de polivinil de la Heydebrek, care la darea ei în exploatare în luna noiembrie 1957 avea o producție de 166 t/lună, a avut în cursul anului 1958 o producție de 4 500 t, urmînd ca în anul 1960, capacitatea de producție să atingă 14 000 t/an.

DEZVOLTAREA PRODUCȚIEI DE MEDICAMENTE ÎN REPUBLICA SOVIETICĂ SOCIALISTĂ AUTONOMĂ TĂTARĂ

Sovietul R.S.S.A. Tătară elaborează proiectul reconstrucției fabricii chimico-farmaceutice din Kazan, în locul fostei fabrici de glicerină a combinatului grăsimilor.

Proiectul prevede o creștere masivă a volumului producției existente, precum și mărirea sortimentului de medicamente, ca rezultat al organizației unor producții noi.

Fabrica va produce preparate fitochimice și preparate farmaceutice, din materii prime vegetale. Se va dezvolta puternic secția de tablete, în care este prevăzută instalarea unor mașini de dragefiere. Mașinile automate de ambalaj vor reduce în mare măsură munca manuală.

NOI TIPURI DE SILICONI

Cu ocazia Expoziției Internaționale de la Bruxelles, Uniunea Sovietică a expus mostre de noi siliconi. Noile tipuri de siliconi s-au realizat sub conducerea prof. Adrianov de la Academia de Științe a U.R.S.S.

Primul din produsele expuse are o structură moleculară asemănătoare cu a siliconilor clasici, dar conține în molecula sa un atom metalic, ca nichel, aluminiu sau cobalt.

Formula acestui produs este :

$$(-O-R\,Si\,R-O-M-O-R\,Si\,R-O-)_n$$

M = metal

Folosirea cobaltului permite obținerea de rășini colorate în violet, iar folosirea nichelului, obținerea de rășini colorate în verde.

Al doilea tip de siliconi expus are formula :

$$[O-Al\,(OSiR_3)-]_n$$

în care R este un compus aromatic sau alifatic.

★

INSTITUT PENTRU FIZICA PRESIUNILOR ÎNALTE

Dezvoltarea cercetărilor asupra compresibilității materiei în cele trei stări (solid-lichid-gazos) a condus la descoperirea unor legi noi în ce privește structura materiei și proprietățile ei.

Luînd în considerare importanța acestor cercetări, Prezidiul Academiei de Științe a U. R. S. S. a hotărît reorganizarea „Laboratorului de fizică a presiunilor înalte" în „Institutul de fizică a presiunilor înalte".

Institutul cuprinde cinci laboratoare : structura materiei, proprietățile fizico-mecanice ale materiei, fenomene elctrice și galvanice, metode dinamice și studiul lichidelor.

Prof. L. F. Veneshaghin a fost numit director al noului institut.

UN NOU PROCEDEU DE OBȚINERE A ALDEHIDEI ACETICE

Uzinele „Chemische Werke Buna" din R. D. G. au realizat de curînd un nou procedeu de obținere a aldehidei acetice, pornind de la acetilenă fără ajutorul catalizatorilor pe bază de mercur. Se știe că acești catalizatori sînt toxici și au un preț foarte ridicat.

Procedeul constă în vinilizarea alcoolilor cu punct de fierbere ridicat (glicol și diglicol), care în prezența acetilenei formează acetali cu punct de fierbere scăzut.

Sinteza aldehidei acetice se face în prezența unei mici cantități de leșie sodică.

NOI FABRICI DE PRODUSE CHIMICE ÎN R.P.U.

În cursul anului 1959 vor intra în funcțiune noi unități ale industriei chimice în R. P. U. Astfel, vor fi date în folosință următoarele uzine :

Uzina de D. D. T., cu o capacitate de 500 t produs activ/an.

Uzina de caprolactamă, care în prima fază va produce 80 t/an, iar începînd din anul 1960, 300 t/an.

Uzina de clorură de polivinil, cu o capacitate de 6 000 t/an.

Uzina de sodă, care va avea o producție de 10 000 t/an.

In dorința de a veni în ajutorul inginerilor și tehnicienilor din întreprinderi și institute pentru ridicarea nivelului lor profesional și îmbunătățirea continuă a proceselor tehnologice, revista noastră publică referate din publicațiile de specialitate asupra ultimelor noutăți din domeniul tehnologiei chimice.

Tovarășii care doresc să cunoască materialul de bază recenzat se vor adresa redacției, indicînd titlul materialului și numerele indicative aflate la sfîrșitul lui.

Chimie Anorganică

EXTRACȚIA COMPUȘILOR CHELAȚI AI METALELOR GRELE CU FURFUROL A fost cercetată posibilitatea separării metalelor grele, prin extracția compușilor complecși ai acestor metale cu acidul salicilic, cu ajutorul furfurolului. În cazul cînd metalele au format un complex chelat insolubil cu acidul salicilic, s-a utilizat acid glicolic (niobiu și tantal).

În cazul acidului salicilic a fost folosită o soluție saturată a acestuia, la 27°C, în furfurol. Extracția a fost efectuată prin agitarea volumelor egale de soluție apoasă a sării cu soluție furfurolică de acid salicilic. S-au obținut rezultate satisfăcătoare la separarea uraniului de toriu și a zirconiului de hafniu, precum și la separarea niobiului de tantal, cu ajutorul acidului glicolic. Se pare că va fi posibilă, de asemenea, separarea uraniului de metalele din grupa pămînturilor rare. La separare au fost folosiți nitrați și cloruri ai metalelor respective.

09—1—027

PURIFICAREA ȘI STABILIZAREA ACIDULUI AZOTIC Descompunerea termică a acidului azotic la înmagazinare este o problemă industrială importantă. Prin descompunere au loc pierderi importante, iar vasele de înmagazinare sînt supuse unei presiuni. Descompunerea termică a acidului azotic poate fi împiedicată printr-un adaos de 3—5 % NO_2, împreună cu 3—5 % apă. Acest amestec ternar de HNO_3— — NO_2 — H_2O este adecvat pentru multe întrebuințări, însă sînt cazuri cînd acidul azotic trebuie să fie liber de NO_2.

După o metodă nouă, acidul azotic poate fi stabilizat perfect prin ozonizare, cu ajutorul oxigenului cu un conținut de 5 % ozon. Ozonizarea se execută prin introducerea gazului în rezervor, timp de cinci minute. Viteza gazului introdus trebuie să fie astfel reglată încît întreaga cantitate de lichid să fie bine agitată.

Prin această operație, culoarea galbenă a acidului azotic dispare și se obține un lichid complet incolor, care rămîne nealterat timp de cîteva luni de zile.

Această metodă este eficace și în cazul acidului azotic fumans. Prin tratamentul cu ozon nu se introduce nici o impuritate în acid, deoarece ozonul reacționează cu bioxidul de azot, conform reacției:

$$2NO_2 + O_3 + H_2O \rightarrow 2\,HNO_3 + O_2$$

Ozonul nereacționat, rămas în acidul azotic, acționează drept stabilizator, prin distrugerea instantanee a bioxidului de azot care se formează.

09—1—028

METODĂ NOUĂ DE FORMARE A CIANAMIDEI DE CALCIU Cianamida de calciu a fost obținută pînă în prezent în cuptoare cu funcționare discontinuă. O metodă continuă a fost elaborată recent, care lucrează mai economic și cu randamente mai bune.

Carbidul fin măcinat se amestecă cu cianamida de calciu și fluorspat și se introduce pneumatic cu ajutorul azotului gazos într-un cuptor rotativ, cu o parte lărgită, care funcționează cu cameră de reacție propriu-zisă. În această zonă, se găsește o zestre de cianamidă, care are rolul de a prelua o parte din căldura de reacție, respectiv de a împiedica topirea masei de reacție.

Rezultă ca produs final cianamida de calciu sub formă de praf. Prin modificarea condițiilor de lucru, se poate obține un produs granulat.

Instalația are o capacitate de 11—12 t azot/zi.

Se lucrează la temperaturi de 1 000—1 100°C și entalpia de reacție (ΔH = — 67,1 kcal/g — mol la 1 100°C), livrează căldura necesară preîncălzirii materiilor prime.

Durata timpului de azotare este o funcție exponențială a granulației, din care motiv azotarea carbidului cît mai fin măcinat este mai rentabilă. Din cauza vitezei de reacție mare, aparatul are dimensiuni relativ mici. La părăsirea zonei de reacție, 98 % din azotul introdus este legat chimic. Produsul finit nu conține decît 0,03—0,05 % carbid. Procesul de reacție o dată pornit nu mai are nevoie de căldură suplimentară. Cuptorul este prevăzut cu o căptușală pentru izolare termică.

09—1—029

UN NOU MATERIAL DE CONSTRUCȚIE PENTRU INDUSTRIA OȚELULUI Pietre fabricate din silicat de zirconiu și cuarț sînt foarte adecvate pentru acoperirea cuptoarelor cu arc și a cuptoarelor Siemens Martin. Acestea au o mai bună rezistență la deformare la cald decît pietrele obișnuite din material silicos, pînă la temperatura de 1 750°C. Ele au o dilatare termică mai redusă și o uzură de 4—5 ori mai mică.

09—1—030

REDUCEREA MINEREURILOR DE FIER CU AJUTORUL PRODUSELOR PETROLIERE Față de creșterea continuă a producției de fier brut și de oțel, se manifestă o lipsă de cocs, din care motiv există o tendință de înlocuire a cocsului metalurgic cu produse petroliere. În acest caz se obține, în loc de fier brut, un burete de fier, care poate servi, de asemenea, la fabricarea oțelului, în special în cuptoare electrice.

09—1—031

FOSFAT DE URANIL-SODIU În U.R.S.S. a fost descoperit un nou minereu uranifer, fosfatul de uranil-sodiu, avînd formula chimică: $Na_2(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$. Acest minereu este similar antunitului și se găsește în masivele grannodioritice ale U.R.S.S. Noul minereu are culoarea galbenă și o duritate de 2—2,5. Minereul se dizolvă ușor în acizi. Culoarea soluției este verde-gălbuie. La încălzire într-un vas închis, minereul pierde apa și devine poros. La iradiere cu raze ultraviolete, fosfatul de uranil-sodiu arată o luminiscență de culoare verde-gălbuie deschisă.

09—1—032

OBȚINEREA FOSFATULUI RADIOACTIV DIN COMPUȘI DE CLOR SAU DE SULF, IRADIAȚI CU NEUTRONI S-a realizat separarea fosfatului radioactiv ^{32}P după diferite metode, obținut din CCl_4, $CHCl_3$, S_2Cl_2, NH_4Cl, $MgCl_2$, $CaCl_2$, $NaSO_4$, $Na_2S_2O_3$ și KCNS, prin iradiere cu neutroni. Din CCl_4 iradiat, ^{32}P a fost obținut prin adsorbție pe silicagel.

Printr-un adaos de 0,6—0,8 ml apă/l tetraclorură de carbon înaintea iradierii şi prin agitare în timpul iradierii, s-a putut obţine în faza apoasă 80—90% din ^{32}P. O izolare completă a fost realizată prin distilarea tetraclorurii de carbon, sub un strat de apă. Din S_2Cl_2 iradiat cu neutroni, ^{32}P a fost obţinut prin cromatografie pe coloană, folosind ca adsorbant silicagel.

^{32}P a fost separat din soluţiile sărurilor iradiate cu neutroni prin coprecipitare, fie cu hidroxizii metalelor, ca de exemplu Cr^{3+}, Fe^{3+}, Al^{3+}, Sn^{4+}, Cd^{2+}, Pb^{2+} şi La^{3+}, fie cu oxizi de aluminiu de compoziţie diferită, fie cu sulfat sau cu cromat de bariu.

09—1—033

FOLOSIREA DINICHEL-FOSFUREI DREPT CATALIZATOR Prin reducerea ortofosfatului de nichel cu un exces de hidrogen, la 545°C, se formează dinichel-fosfură, avînd compoziţia chimică $Ni_2P_{1.169}$. Aceasta se prezintă ca o pulbere de culoare cenuşie şi este un catalizator excelent pentru reducerea nitrobenzenului, în fază gazoasă. Se obţin randamente de 95% în anilină, lucrînd la presiunea atmosferică, la 360—420°C.

09—1—034

Chimie Analitică

DETERMINAREA METALELOR RARE Este cunoscută folosirea cromatografiei cu schimbători de ioni la separarea metalelor rare, însă această metodă nu a fost folosită pînă în prezent la determinarea cantitativă a acestor metale. Determinarea cantitativă a fost posibilă prin aceea că eluarea a fost astfel condusă încît concentraţia metalelor rare în eluat a fost mărită cît mai mult şi ele au fost precipitate treptat cu reactivi specifici din soluţie.

Cercetările au arătat că viteza de eluare a metalelor rare se schimbă brusc o dată cu schimbarea *p*H-ului şi că această schimbare este diferită pentru fiecare metal rar în parte.

De aceea, dacă eluarea are loc treptat, la un *p*H ales, cu ajutorul unei soluţii conţinînd compuşi care formează combinaţii complexe cu metalul rar respectiv, atunci se pot obţine separat metale individuale sub formă de complex.

Astfel, pe de o parte se realizează o separare netă, pe de altă parte concentraţia metalului în soluţie este destul de mare pentru a putea executa o determinare cantitativă.

Din fracţiunile individuale de eluat se precipită cantitativ, cu ajutorul acidului oxalic, metalele rare.

Se presupune că metoda descrisă ar putea servi, de asemenea, la determinarea cantitativă a actinidelor trivalente.

09—2—018

SEPARAREA ACIZILOR CLORACETICI Separarea acizilor mono-di- şi tricloracetici se bazează pe eluarea lor selectivă — pe baza constantelor de disociere diferite — după trecerea lor printr-o coloană umplută cu un schimbător de ioni. Se întrebuinţează drept schimbător de ioni răşina Amberlit IRA-410 puternic bazică, sub formă de carbonat sau nitrat. Eluarea se face cu ajutorul unei soluţii de carbonat de amoniu sau azotat de sodiu. Întîi se eluează acidul monocloracetic şi apoi, pe rînd, acidul di- şi triclor-acetic.

La determinarea cantitativă, acidul din eluat se hidrolizează prin fierbere cu un alcalii şi se determină clorul prin titrare după metoda Volhard.

09—2—019

DETERMINAREA COMPUŞILOR PEROXIDAŢI Determinarea concomitentă a apei oxigenate, a acidului peroxisulfuric (acid Caro, H_2SO_5) şi a acidului peroxi-disulfuric ($H_2S_2O_8$) are loc cu ajutorul acidului arsenios.

La soluţia de analizat, ajustată cu acid sulfuric la 1—2 *n*, se adaugă 0,1—0,2 g bromură de potasiu şi se titrează cu acid arsenios, determinînd H_2SO_5. După terminarea titrării, se adaugă din nou la aceeaşi soluţie 2 g KBr, 2 picături de soluţie 0,01 molară de tetraoxid de osmiu şi 1—2 ml soluţie de molibdat de amoniu 2% şi se titrează apa oxigenată. Apoi aceeaşi soluţie se încălzeşte la 60—70°C, se măreşte conţinutul în acid sulfuric pînă la 20—25% şi se determină printr-o nouă titrare cu acid arsenios, $H_2S_2O_8$. La toate trei titrările, punctul final se determină cu ajutorul unui electrod de platină polarizat sau cu o pereche de electrozi din platină şi cărbune.

S-a elaborat, de asemenea, o variantă a metodei, în care mai întîi se titrează printr-o cîntărire separată H_2SO_5 şi apoi într-o altă probă, în prezenţa tetraoxidului de osmiu, H_2SO_5 şi H_2O_2 împreună. $H_2S_2O_8$ se titrează, în fine, în aceeaşi probă conform primei variante. Această metodă poate servi, de asemenea, la determinarea altor compuşi peroxidaţi, ca de exemplu acidul peroxi-acetic sau peroxi-fosforic.

09—2—020

TITRAREA MERCUROMETRICĂ CU INDICATORI REDOX Potenţialul de oxidare a ionilor $[(Fe(CN)_6]^{3-}$ creşte foarte mult în prezenţa unor cantităţi mici de ioni mercurici. Pe baza acestui fapt, a fost elaborată o nouă determinare a punctului final la titrări mercurometrice în prezenţa indicatorilor redox. La titrarea clorurilor, se recomandă folosirea albastrului astra G, iar în cazul bromurilor, o serie întreagă de alţi indicatori din grupa coloranţilor triarilmetanici, ca de exemplu : albastru xilen VS, albastru patent V, verde erio B, setoglaucin O etc.

În prezenţa unei singure picături de soluţie de ferocianură de potasiu de slabă concentraţie, s-a putut observa o virare foarte netă a indicatorului. Titrările pot fi executate cu soluţii 0,1, 0,025 sau 0,01 *n*. Metoda poate fi aplicată şi în soluţii foarte acide. Prezenţa ionilor de cupru, cobalt, nichel şi crom în concentraţii mari deranjează. La titrarea iodurilor, se poate folosi avantajos acidul difenilamin-sulfonic, drept indicator.

Metoda descrisă poate fi aplicată şi la determinarea rodanurilor şi cianurilor, folosind, de asemenea, drept indicatori, coloranţi triarilmetanici. Titrările pot avea loc şi în soluţii foarte acide.

09—2—021

ÎNTREBUINŢAREA DERIVAŢILOR PIRIDINEI ÎN CHIMIA ANALITICĂ Piridin-2-aldehida formează, în prezenţa compuşilor care conţin grupe aminice, ca de exemplu amoniacul, hidroxilamina, hidrazina, aminele alifatice primare cu fier bivalent, compuşi complecşi intens coloraţi. Astfel, compusul complex de tip chelat cu fierul bivalent, care se formează în mediu alcalin (soluţie de carbonat de sodiu) în prezenţa amoniacului, hidroxilaminei sau a unei amine alifatice primare, are o coloraţie roşie intensă. Complexul similar cu etilendiamina are culoarea violetă. Aceste colorаţii pot servi la identificarea şi, eventual, la determinarea cantitativă colorimetrică a acestei amine.

În absenţa aminelor, piridin-2-aldehida nu dă colorаţii intense cu compuşii feroşi.

09—2—022

Agrochimie

UN NOU INSECTICID Este în curs de experimentare un nou compus insecticid sintetic, denumit SD 4402, care din punct de vedere chimic este 1,2,3,4,5,6,7, 8-octaclor-3a, 4, 7, 7a-tetrahidro-4,7-metano-naftalan. Acest compus este eficace, în special contra lepidopterelor, coleopterelor şi dipterelor.

09—6—017

FUNGICIDE NOI Au fost sintetizaţi doi compuşi noi cu acţiune fungicidă. Phelton-ul, *N*-triclormetil-tioftalimida, se întrebuinţează la prevenirea bolilor cauzate de ciuperci, a plantelor citrice, florilor, zarzavaturilor etc.

Donicide A este un *o*-fenil-fenat de sodiu şi se foloseşte atît la protecţia plantelor contra ciupercilor, cît şi ca dezinfectant şi bactericid în gospodărie.

09—6—018

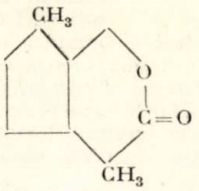
O NOUĂ CLASĂ DE FUNGICIDE ORGANICE Compușii nitroclorurați ai naftalinei au proprietăți anticriptogamice remarcabile. Astfel de compuși sînt: 1-clor-2,4-dinitro-naftalina, 1-clor- 2,4-dinitro-7-metil-naftalina, precum și tetraclor și heptaclor- 2,4-dinitro-naftalina.

1-clor-2,4-dinitro-naftalina are, pe lîngă acțiune fungicidă, și un efect de stimulare asupra creșterii plantelor, ceea ce a fost dovedit prin mărirea considerabilă a recoltei.

09—6—019

IRIDOMIRMECINA, UN NOU INSECTICID BIOLOGIC Iridomirmecina este substanța de luptă a unor furnici tropicale, *Iridomirmex humulis*. Acest compus, netoxic față de om și animale superioare, este un insecticid care are însă și un efect contra microorganismelor febrei tifoide, paratifoidei, holerei și tuberculozei.

După compoziția chimică, iridomirmecina este o lactonă avînd următoarea formulă



Se pare că din punctul de vedere al biosintezei, iridomirmecina este înrudită cu terpeni de tip citronelol.

Compoziția chimică a iridomirmecinei a fost confirmată prin sinteză.

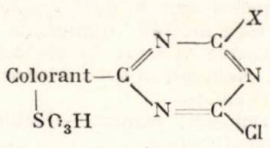
09—6—020

Biochimie și medicamente

UN NOU MEDICAMENT ANALGETIC Compusul 2-hidroxi-5,9-dimetil-2-fenetil-6,7 - benzo - morfan hidrobromură este de zece ori mai eficace decît morfina. Produsul este în curs de experimentare clinică.

09—5—020

MARCAREA PROTEINELOR CU COLORANȚI REACTIVI Coloranții reactivi de tip clortriazinic au formula generală :



în care *X* reprezintă fie un al doilea atom de clor, fie un radical inactiv.

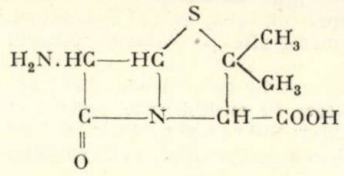
Colorantul a fost cuplat cu proteina cristalizată, la un *p*H = = 7,4, timp de 30—60 min, la 20—22°C. Colorantul nereacționat din cauza reacției secundare de hidroliză cu apa a fost îndepărtat prin dializă, la același *p*H, la 4°C, față de o soluție tampon de fosfat, 0,06 molară.

Legarea covalentă a colorantului cu proteinele a fost dovedită prin următoarea metodă : proteina a fost cuplată cu un colorant reactiv galben, avînd o grupă azoică în moleculă. Proteina astfel marcată a fost supusă unui tratament cu hidrosulfit de sodiu, prin care, din cauza scindării grupei azoice, s-a format o grupă aminică liberă. Grupa aminică a fost diazotată și apoi cuplată cu naftol AS. S-a format un nou colorant roșu, legat de proteină, în locul colorantului galben inițial. Rezultatele cele mai bune au fost obținute prin folosirea coloranților care conțin un cromofor fluorescent.

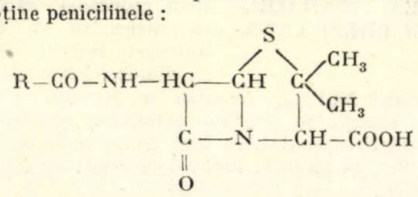
Noua metodă de marcare a proteinelor este mai avantajoasă decît cea de cuplare cu compuși azoici sau cu catene de ureide și va fi de mare folos la cercetarea antigenelor.

09—5—021

SINTEZA PENICILINEI Penicilinele cunoscute pînă în prezent pot fi considerate ca derivați acil ai aminoacidului, denumit acid 6-amino-penicilanic :



Prin acilarea grupei aminice libere a acestui acid, care este astfel precursorul diverselor peniciline formate la fermentare, se pot obține penicilinele :



Acidul 6-amino-penicilanic a fost izolat din culturile microorganismului *Penicillium chrysogenum W. 51. 20*, la care nu au fost adăugați precursorii obișnuiți pentru formarea catenei laterale. Prezența acidului 6-amino-peniciloic în plămadă a fost descoperită după ce aceasta a fost eliberată de penicilina formată prin extracție cu solvenți. Lichidul rămas a fost tratat, în prezența unui alcalii slab, ca de exemplu bicarbonat de sodiu, cu un exces de clorură a acidului fenilacetic, rezultînd penicilina G. Folosind clorura acidului fenoxiacetic, s-a obținut în mod similar penicilina V.

Acidul 6-amino-penicilanic este un compus cristalin, avînd p. t. = 208—209°C, care are, de asemenea, proprietăți antimicrobiene, însă mult mai slabe decît penicilinele. El este distrus de enzima penicilinazei și de alcalii tari ; este relativ stabil față de acizi și este însuși un acid tare, cu un punct izoelectric de circa 4,3.

Structura chimică a acidului 6-amino-penicilanic a fost dovedită prin degradare chimică.

Prin obținerea acidului 6-amino-penicilanic s-a descoperit o cale foarte importantă de sinteză a penicilinelor, cu posibilitate de a sintetiza compuși necunoscuți pînă în prezent, cu proprietăți și efecte cu totul noi.

09—5—022

MEDICAMENTE ANTIDIABETICE NOI Medicamentele antidiabetice cunoscute pînă în prezent pentru administrare orală au dezavantajul că trebuie să fie luate în doze zilnice, relativ mari (1—2 g).

Recent a fost pus în circulație un nou compus, denumit diabinese care este, din punct de vedere chimic, 1-propil-3-*p*-clorbenzosulfonil-uree, fiind eficace în doze zilnice de 250—500 mg.

Un alt preparat, 3-amino-4-metil-benzolsulfonil-ciclohexil-uree, care este în curs de încercare clinică, este eliminat încet din organism, fiind mai rezistent la degradarea fiziologică.

Un alt preparat, de asemenea în curs de încercare, este un compus biguanidinic și este eficace la anumite forme ale diabetului, unde pînă în prezent nu s-a putut folosi decît insulina.

09—5—023

PREÎNTÎMPINAREA EFECTULUI NOCIV AL RAZELOR Prin încercările executate asupra animalelor s-a putut constata că bromhidratul bromurii de S-2-aminoetil-izo-tiuroniu, care se transformă în organism în mercaptoetil-guanidină, apără organismul foarte bine în contra efectului nociv al razelor. Se crede că mercaptoetil-guanidina, care se acumulează selectiv în măduva oaselor, în ficat și în splină, se combină cu radicalii liberi formați prin acțiunea razelor și astfel anihilează efectul secundar al razelor. Avînd în vedere că mercaptoetil-guanidina se acumulează mai ales în celulele sănătoase, ea poate să fie întrebuințată în tratamentul cancerului cu raze Röntgen, în vederea apărării celulelor necanceroase.

09—5—024

Festivități cu prilejul aniversării a 10 ani de activitate ASIT

Cu prilejul împlinirii a 10 ani de la înființarea Asociației Științifice a Inginerilor și Tehnicienilor din R.P.R. au avut loc la Consiliul Central A.S.I.T. și la filialele regionale, ședințe festive.

La ședința festivă de la Consiliul Central au participat membri ai Consiliului Central, președinți de secții și de filiale, academicieni și membri corespondenți ai Academiei R.P.R., miniștri, reprezentanți ai C.C.S., ai unor organizații obștești, profesori, conducători de întreprinderi, ingineri, tehnicieni și inovatori.

Conferențiar ing. Oliviu Russu, prim secretar al Asociației, a prezentat raportul de activitate intitulat :

„10 ani de activitate A.S.I.T. în slujba construcției socialiste".

După prezentarea raportului, Asociația a fost salutată de acad. Elie Carafoli din partea Academiei R.P.R., ing. Mihai Marin, secretar al C.C.S. din partea Consiliului Central al Sindicatelor, Alex. Sencovici, Ministru al M.I.B.C., conf. ing. I. Curievici, președintele filialei regionale A.S.I.T. Iași, din partea filialelor A.S.I.T.

În încheiere, participanții au trimis telegrame Comitetului Central al P.M.R., Tov. Gheorghe Gheorghiu-Dej și Consiliului de Miniștri al R.P.R., Tov. Chivu Stoica.

În cadrul ședințelor de la filiale s-au prezentat rapoarte de activitate privind realizările obținute de cercurile A.S.I.T. în cei 10 ani de experiență, realizări ce oglindesc devotamentul corpului tehnico-inginerese față de regimul democrat-popular.

La aceste ședințe au participat membrii comitetelor filialelor, președinții și membrii secțiilor de specialitate, președinți, secretari și membri A.S.I.T. din cercuri, inovatori și fruntași în producție, activiști de partid și de stat, reprezentanți ai organizațiilor sindicale și obștești, precum și conducători din întreprinderi.

O serie de filiale au raportat Consiliului Central A.S.I.T. rezultatele muncii desfășurate în cinstea celei de-a 10-a aniversări.

Astfel, membrii filialei regiunii Stalin, pe baza angajamentelor luate, au realizat pînă în prezent economii în valoare de 19 961 089 lei.

Membrii din regiunea Hunedoara s-au angajat de a da patriei peste plan tot mai multă fontă, oțel și laminate și de a lupta pentru realizarea de economii tot mai mari.

Tot pe linia economiilor, filiala regională București a raportat economisirea sumei de 35.000.000 lei, adică mai mult de jumătate din angajamentul luat pentru anul acesta.

De asemenea, filiala regională A.S.I.T. Iași, s-a angajat că va lupta cu și mai multă perseverență pentru punerea progresului tehnic în slujba construirii socialismului în patria noastră.

Angajamente asemănătoare și-au luat și filialele Bacău, Constanța, Oradea, Ploești, Tg. Mureș, Timișoara, Galați, Cluj, Baia Mare și altele.

Pentru activitatea rodnică depusă, un număr de 500 membri ai Asociației au fost distinși cu diplome și insigne jubiliare.

Lucrările Plenarei C.C. al P.M.R. din 13—14 iulie 1959 au constituit pentru inginerii și tehnicienii un nou stimulent pentru o și mai puternică mobilizare în vederea îndeplinirii marilor sarcini trasate de partid.

★

În zilele de 18—20 iunie 1959 a avut loc în București, Consfătuirea Secției de Chimie din Consiliul Central ASIT — Comisia de Polimeri — cu tema: *„Utilizarea materialelor plastice în industrie și construcții"*.

Aceasta este prima consfătuire pe țară organizată de ASIT în problemele folosirii materialelor plastice, consfătuire care a devenit necesară în fața avîntului cu care se dezvoltă această ramură nouă a economiei naționale.

În întîmpinarea celei de-a 15-a aniversare a eliberării patriei noastre de sub jugul fascist, se cuvine să se înregistreze însemnatele succese dobîndite de poporul nostru în toate domeniile de activitate, pe calea dezvoltării socialiste. În scurtul răstimp, de numai 15 ani, de cînd poporul nostru, ajutat de marea noastră prietenă Uniunea Sovietică și în colaborare ce celelalte țări de democrație populară, a început să construiască socialismul, R. P. R. a devenit dintr-o țară agricolă înfeudată monopolurilor imperialiste, o țară cu o industrie în plină dezvoltare, cu o cultură în plin avînt.

Printre diversele ramuri ale economiei naționale, industria chimică, avînd asigurate bogate baze de materii prime, s-a dezvoltat în mod rapid. Investițiile care s-au alocat pentru dezvoltarea acestei ramuri, munca susținută a oamenilor de știință, a tehnicienilor, muncitorilor și inginerilor, au început să dea rezultate.

Din această cauză s-a simțit nevoia unei consfătuiri, care să dezbată pe larg diversele probleme ce apar astăzi în utilizarea pe scară cît mai mare a materialelor plastice în industrie și construcții.

În după amiaza zilei de 18 iunie a.c., a avut loc într-un cadru festiv ședința plenară de deschidere a consfătuirii. Primul a luat cuvîntul tov. Șt. Năd ă ș a n care a arătat că oportunitatea acestei consfătuiri este justificată de marea dezvoltare a industriei de sinteză a materialelor plastice și de prelucrare, ca și de interesul crescînd cu care diferitele sectoare ale economiei naționale aplică aceste materiale noi, cu proprietăți superioare.

Astăzi, materialele plastice, care sînt mai trainice și din care se obțin obiecte cu o valoare de utilizare mai mare decît cele din materialele clasice, au început să-și facă drum în cele mai diverse domenii. Gama largă de produse plastice care se produc și se vor produce din ce în ce mai mult se folosesc în industria bunurilor de larg consum și ambalaj,

în construcţii de locuinţe şi construcţii industriale, în industria electrotehnică şi în construcţia de maşini. Ele permit să se economisească mari cantităţi de materiale, ca: lemn, metale neferoase şi feroase, lînă, bumbac, mătase etc. Ele pot fi folosite ca: pereţi, pardoseli, izolări, echipament electrotehnic, materiale anticorosive, conducte, instalaţii, înlocuitori de piele, ambalaje etc.

În continuare, s-a arătat că Asociaţia Ştiinţifică a Inginerilor şi Tehnicienilor, care are menirea să stimuleze introducerea tehnicii noi în toate ramurile economiei naţionale, a sprijinit dezvoltarea industriei chimice. De aceea, Consiliul Central ASIT a organizat, în cadrul Secţiei de Chimie, o Comisie de Polimeri, formată din specialişti în sinteza şi prelucrarea materialelor plastice. Pentru strîngerea legăturilor de colaborare între toţi factorii interesaţi în producţia şi aplicarea acestor materiale noi, s-a organizat şi această consfătuire. Discutarea în comun, pe baza unor analize ample a situaţiei din fiecare întreprindere, institut şi departament va asigura introducerea cît mai grabnică şi cu maximum de eficacitate economică a maselor plastice.

În încheiere, tov. Şt. N ă d ă ş a n a declarat consfătuirea deschisă, urîndu-i deplin succes.

A urmat conferinţa tov. ing. A n t o n C o n s t a n t i n e s c u, adjunct al Ministrului Industriei Petrolului şi Chimiei, despre *„Perspectivele industriei de materiale plastice în R.P.R.”*.

După un scurt istoric al începuturilor maselor plastice în lume, şi mai ales la noi în ţară, s-a arătat că s-a ajuns într-un ritm accelerat de la celuloid la galalit, în 1930, la aminoplaste vinilice, poliamide, siliconi, poliesteri, polietilenă, poliuretani etc. Pe lîngă acestea, s-au dezvoltat şi procedeele de prelucrare, ajungîndu-se în ultimul timp la folosirea iradierilor cu raze γ pentru creşterea rezistenţelor la temperatură şi uzură.

Producţia de materiale plastice actuală în U.R.S.S. (se fac acum peste 2 700 sortimente) va creşte în septenal de şapte ori, după cum s-a indicat la Congresul al XXI-lea al P.C.U.S.

La noi în ţară, această industrie este încă tînără, pînă în anul 1930, materialele plastice fiind importate. Timidele încercări făcute la noi se izbeau de concurenţa aprigă a marilor trusturi străine. Situaţia s-a schimbat în anii puterii populare, aceste materiale căpătînd o mare dezvoltare. Problema bazelor de materii prime a fost în bună parte rezolvată în primul plan cincinal, prin crearea secţiei de fenoplaste de la Combinatul chimic nr. 1, răşini de colofoniu modificate pentru lacuri, la fabrica „13 Septembrie” şi în urmă, la fabrica „Gheorghe Doja”. Producţia, în 1955, a fost de patru ori mai mare decît cea din 1950.

Urmărind Directivele celui de-al II-lea Congres al P.M.R., colectivele uzinelor s-au preocupat intens de lărgirea sortimentelor în toate domeniile. Intrarea în funcţiune a fabricii de relon de la Săvineşti a dat pe piaţă un nou lot de diferite produse de la fire pentru undiţe, pînă la roţi dinţate. De asemenea, s-a început fabricarea de noi sortimente din clorură de polivinil pentru industrie, tuburi Bergman şi Panzer, conducte şi fitinguri.

Măreţele perspective de dezvoltare ale industriei chimice, de la 2 000 t în 1958, la 6 300 t în 1959, aduce după sine o economisire apreciabilă de materiale feroase şi neferoase. De asemenea, se va începe valorificarea în fază industrială a bogatelor resurse de petrol şi gaze naturale, prin fabricarea materialelor plastice pentru industrie, utilaj chimic, construcţii aparatură electrotehnică şi bunuri de consum.

Pe lîngă acestea, institutele de cercetări continuă asiduu studiile în vederea introducerii materialelor plastice în toate domeniile de utilizare.

Tov. ing. A. C o n s t a n t i n e s c u, adjunct al Ministrului Industriei Petrolului şi Chimiei, a precizat liniile mari de dezvoltare în următorii ani, numărul mare de materiale plastice, care vor fi fabricate în ţara noastră şi largul sortiment de materiale pentru diversele ramuri de industrie la care ele vor da naştere.

Consfătuirea s-a continuat în următoarele două zile cu prezentarea referatelor de specialitate, pe secţii.

Secţia I-a — *Materiale plastice în construcţia de locuinţe şi clădiri industriale.*

Secţia a II-a — *Materiale plastice în construcţia de maşini şi în industria electrotehnică.*

Secţia a III-a — *Materiale plastice în industria bunurilor de consum şi ambalaj.*

În referatele prezentate în cadrul secţiei I-a, de către colective formate din cercetători chimişti şi constructori, s-a prezentat stadiul actual al sintezei noilor polimeri, cum şi faza de experimentare în construcţii a produşilor derivaţi din ei.

Astfel, în prezent, aproape toate elementele de construcţii se pot realiza din materiale plastice, de la fire şi cabluri de rezistenţă superioară, asemănătoare corzilor de oţel special pentru beton precomprimat, pînă la materiale uşoare termofono-izolatoare, de calităţi cu totul deosebite.

Prin introducerea acestor materiale noi, superioare şi eficiente în construcţia de locuinţe, se îmbunătăţeşte confortul şi igiena, asigurînd satisfacerea condiţiilor de exploatare (izolări termice, fonice, hidrofuge) şi permiţînd un aspect plăcut, recreativ al încăperilor, prin calitatea deosebită a lucrărilor de finisaj executate cu materiale plastice.

S-a arătat că aproape toate elementele de construcţie de la pardoseli, pereţi, uşi, conducte şi instalaţii sanitare, pînă la izolări termice, fonice şi hidrofuge, terase şi acoperişuri, se pot realiza din noile materiale plastice, poliesteri, polietilenă, polimeri vinilici, spume de polistiren, uree şi poliuretani etc.

Actualmente, la Moscova, se construieşte prima clădire experimentală cu cîteva etaje care, în afară de scheletul de rezistenţă şi planşeele din prefabricate de beton precomprimat, este realizată în întregime din elemente din materiale plastice.

La noi în ţară, s-au conceput de către I.P.C.M.C., în colaborare cu ICECHIM, experimentarea în clădiri a unora dintre elementele de construcţie. Astfel, materiale izolatoare, pardoseli, vopsele pe bază de mase plastice, realizate în R.P.R. au fost folosite cu succes la complexul caselor de odihnă de la Eforie, la blocurile de locuinţe de la Oneşti.

Deşi preţul pe m² de element de construcţie din material plastic revine, deocamdată, mai scump, ţara noastră fiind de-abia la începutul acestei ramuri de industrie, diferenţa de preţ este acoperită prin micşorarea manoperei şi scurtarea duratei de execuţie, prin posibilitatea de a asigura industrializarea şi prin uşurarea construcţiilor.

În cadrul secţiei a II-a, s-au prezentat o serie de referate privind diversele utilizări ale materialelor plastice în construcţia de maşini şi utilaj electrotehnic, de la lacuri de emailare pentru sîrma de bobinaj, la piese de motoare din poliamide şi lagăre din aglomerate cu răşini fenolice.

În consfătuire, s-a pus accentul pe folosirea cunoştinţelor acumulate, pentru a realiza bunurile industriale care reprezintă o etapă superioară de tehnicitate. Pentru piesele mari, s-a semnalat lipsa matriţelor de formare a căror producţie raţională nu se poate realiza decît prin colaborarea strînsă între unităţile siderurgice şi metalurgice şi unităţile de prelucrare a materialelor plastice.

De asemenea, trebuie trecut pe scară industrială la experimentarea diverselor produse din materiale plastice.

Referatele prezentate din diversele ramuri ale industriei bunurilor de consum, în cadrul secţiei a III-a, au arătat că la început industria noastră prelucrătoare s-a concentrat asupra lor, ceea ce a permis, pe de o parte, punerea la punct a tipurilor de polimeri sintetizaţi, pe de altă parte, introducerea lor pe piaţă şi familiarizarea publicului cu aceste materiale.

Urmează însă să se lărgească mult sortimentele şi să apară şi alte bunuri de consum, atît de practice şi necesare. În calea realizării unor etape superioare, s-a constatat însă o rămînere în urmă a tipizării materialelor plastice, ceea ce împiedică asigurarea unei calităţi constante de produse.

În etapa actuală se simte din ce în ce mai mult nevoia unor linii de fabricaţie specializate, care să asigure o productivitate ridicată şi o calitate constantă, atît pentru înlocuitorii de talpă şi piele, cît şi pentru apreturi, fire textile, obiecte de menaj, curele de transmisie etc.

Din numeroasele discuţii şi propuneri care au avut loc, a reieşit că această iniţiativă a Secţiei Chimie din Consiliul Central ASIT a fost binevenită, întrucît se simţea necesitatea unei consfătuiri, care să întrunească pe producătorii şi

consumatorii actuali şi viitori de materiale plastice. Specialiştii şi muncitorii din toate domeniile industriale, care sînt chemaţi să introducă materialele plastice în diversele ramuri industriale, tinzînd spre înlocuirea treptată a materialelor clasice şi care vor lucra din ce în ce mai mult cu aceste produse, doreau să cunoască pe larg, atît fabricaţia şi proprietăţile lor, cît şi folosirea lor în munca de zi de zi, cum şi numeroasele avantaje pe care le prezintă.

De asemenea, cercetătorii, care în laboratoare, şi apoi în freamătul staţiilor pilot şi semiindustriale, au pus la punct sinteza şi prelucrarea materialelor plastice, iar preparatul din eprubetă intrat în industrie a început să preocupe un număr crescînd de ingineri şi tehnicieni care doresc să-l întrebuinţeze, se interesează de modul de folosire şi-l cer în cantităţi din ce în ce mai mari.

Sîmbătă, 20 iunie, orele 12, a avut loc şedinţa plenară de închidere a consfătuirii, în care s-a votat proiectul de rezoluţie, în care se fac următoarele recomandări:

— Organizarea urgentă a liniilor de fabricaţie specializată, la Fabrica de mase plastice Bucureşti, Combinatul chimic nr. 1 şi nr. 2, Fabrica de cabluri şi materiale electroizolante.

— Stabilirea în termen scurt de către M.I.P.C. şi M.I.G. a dezvoltării fabricaţiei de matriţe, în vederea satisfacerii necesităţilor unităţilor prelucrătoare.

— Organizarea şcolarizării personalului tehnic din întreprinderile beneficiare, prin cercurile ASIT, pentru a putea realiza cu randament maxim aceste materiale noi.

— Studierea de către ICECHIM a unor egregate pentru realizarea îmbătrînirii accelerate, atît în condiţiile R.P.R., cît şi pentru clima tropicală.

— Urgentarea publicării de către Revista de Chimie a noţiunilor şi definiţiilor privind nomenclatura în domeniul polimerilor, în scopul stabilirii unei baze comune de exprimare.

Consfătuirea ASIT privind *„Utilizarea materialelor plastice în industrie şi construcţii"* dovedeşte o dată mai mult că R.P.R., urmînd exemplul Uniunii Sovietice, se îndreaptă cu paşi repezi spre o tehnică cît mai avansată şi spre utilizarea produselor noi, superioare calitativ şi economic, în vederea îmbunătăţirii condiţiilor de trai.

★

POLIMERI

Noţiuni — Definiţii

În anul 1957, în urma Rezoluţiei Congresului al II-lea ASIT, s-a pus problema înfiinţării unei Comisii de polimeri ASIT, care să reunească activitatea membrilor din institute şi întreprinderi în problemele referitoare la materiale plastice, cauciucuri, fibre sintetice, răşini sintetice pentru lacuri, adezivi etc. Cu această ocazie a apărut necesitatea de a se găsi o denumire care să cuprindă, în sfera sa, toate aceste materiale. Din punct de vedere chimic, elementul comun tuturor acestor materiale era faptul că ele sînt constituite din macromolecule. Întrebuinţarea denumirii de „produşi macromoleculari" era pe de o parte prea complicată pentru vorbirea curentă, iar pe de altă parte, nu era indicată, deoarece o parte din produşii macromoleculari intră în constituţia substanţelor vii (proteine, amidon) şi prin urmare ies din cadrul produselor tehnice. Aceasta a determinat adoptarea noţiunii de „polimer", care cuprinde toate materialele ale căror molecule sînt formate dintr-un număr mare de unităţi structurale denumite „meri" şi care posedă toate, într-un grad mai mult sau mai puţin avansat, proprietăţi mecanice caracteristice produselor folosite în tehnică.

Deoarece folosirea noţiunii de polimer în acest sens era nouă şi deci trebuia precizată şi definită, iar în acelaşi timp Comisia de Standardizare cerea stabilirea nomenclaturii şi a definiţiilor din domeniul polimerilor, s-a înfiinţat în cadrul Comisiei de polimeri, un colectiv de nomenclatură. Această comisie a ţinut şedinţe lunare regulate, începînd din ianuarie 1958, discutînd şi adoptînd o serie de noţiuni şi definiţii. Lucrările acestui colectiv s-au repartizat în patru grupe:

1. Noţiuni fundamentale.
2. Noţiuni privitoare la pregătirea amestecurilor.
3. Noţiuni privitoare la prelucrarea materialelor pe bază de polimeri.
4. Noţiuni privitoare la proprietăţile şi comportarea în utilizare a materialelor pe bază de polimeri.

Pînă în prezent s-au elaborat noţiunile şi definiţiile cuprinse în primele două grupe şi s-a început elaborarea celor din grupa a treia.

O dată cu acest număr al Revistei de Chimie, începem publicarea lor regulată, în grupe de noţiuni al căror număr va depinde de spaţiul grafic disponibil. În modul acesta, la terminarea celor patru serii, cititorii revistei vor dispune de un nomenclator complet în domeniul polimerilor. Totodată, rugăm pe toţi cei care au de făcut observaţii sau sugestii în legătură cu noţiunile publicate, să le comunice Comitetului Central ASIT, pentru Comisia de polimeri. După terminarea publicării fiecărei grupe de noţiuni, aşteptăm sugestii asupra eventualelor noţiuni cu care ar trebui completată grupa respectivă.

Invităm şi pe această cale toţi tovarăşii care pot să ne ajute în această muncă să ia parte la şedinţele colectivului care se ţin în a doua ..i de luni, din fiecare lună, la orele 18,30, la sediul ASIT din Bucureşti, Calea Victoriei nr. 118, sau să ne comunice sugestiile lor prin poştă sau prin filialele ASIT.

Responsabilul colectivului de nomenclatură din Comisia de polimeri ASIT: *Ing. Const. Dan C. Costescu*

Noţiuni fundamentale *)

1. *Produs macromolecular* — Produsul macromolecular este o substanţă compusă din molecule foarte mari (macromolecule) avînd atomi uniţi între ei prin legături principale de valenţă (covalenţe sau electrovalenţe). Proprietăţile lor diferă de ale produselor cu aceeaşi compoziţie chimică, dar cu moleculă obişnuită, datorită mărimii moleculelor din care sînt alcătuite.
2. *Macromoleculă* — (Vezi produs macromolecular).
3. *Polimer* — Polimerul este un produs macromolecular rezultat prin combinarea unui număr suficient de mare de structuri moleculare numite meri, pentru a-i conferi rezistenţa mecanică (rezistenţa la tracţiune) care lipseşte la produsele cu aceeaşi compoziţie chimică, monomere sau oligomere.
4. *Oligomer* — Oligomerul este un produs avînd molecule formate prin unirea unui număr redus de meri, mai mic decît constanta *O*, insuficient pentru a-i conferi rezistenţa mecanică (rezistenţă la tracţiune).
5. *Mer* — Merul este unitatea structurală rezultată din moleculele care s-au unit pentru a forma oligomerul

*) *Noţiunile 1—20 se referă la definirea tipurilor de polimeri.*
Noţiunile 21—27 se referă la mecanismele de polimerizare.
Noţiunile 28—50 se referă la procesele de polimerizare.

sau polimerul. Compoziția lui chimică poate să fie identică cu a acestora sau pot să lipsească unii atomi care s-au eliminat în procesul de polimerizare. În ultimul caz, merul poate fi format din resturile a una, două sau chiar mai multe molecule de materie primă, de compoziție diferită.

6. *Monomer* — Monomerul este o substanță capabilă să reacționeze cu molecule de același fel sau diferite pentru a forma oligomeri sau polimeri, ai căror meri au aceeași compoziție chimică cu el.
7. *Grad de polimerizare* — Gradul de polimerizare este numărul de meri care s-au unit pentru a forma molecula oligomerului sau polimerului. Gradul de polimerizare $= \frac{\text{greutatea moleculară a produsului (polimer, oligomer)}}{\text{greutatea moleculară a merului}}$
8. *Greutatea moleculară a polimerului sau a oligomerului* este suma greutăților atomice ale tuturor atomilor care constituie molecula lor, respectiv gradul de polimerizare × greutatea moleculară a merului.
9. *Polimer inferior* — Polimerul inferior este un polimer cu grad de polimerizare cuprins între constanta *O* și constanta *P*, ale cărei proprietăți mecanice cresc o dată cu gradul de polimerizare*).
10. *Constanta O* — Constanta *O* este gradul de polimerizare caracteristic pentru fiecare tip de polimer, dincolo de care apar proprietățile mecanice (rezistența la tracțiune).
11. *Constanta P* — Constanta *P* este gradul de polimerizare caracteristic pentru fiecare tip de polimer, dincolo de care proprietățile mecanice devin practic independente de gradul de polimerizare*).
12. *Polimer superior* — Polimerul superior este un polimer cu grad de polimerizare mai mare decît constanta *P*.
13. *Homopolimer* — Homopolimerul (polimerul simplu) este un polimer a cărui moleculă este formată dintr-un singur fel de meri.
14. *Copolimer* — Copolimerul este un polimer a cărui macromoleculă este constituită din două sau mai multe feluri de meri.
15. *Copolimer binar (ternar, quaternar etc.)* — Copolimerul binar (ternar, quaternar etc.) este un copolimer ale cărui macromolecule sînt constituite din două (trei patru etc.) feluri de meri.
16. *Copolimer primar* — Copolimerul primar este un copolimer în care toate tipurile de meri pe care îi conține catena s-au legat în cursul aceluiași proces de polimerizare.
17. *Copolimer statistic* — Copolimerul statistic este un copolimer primar în care alternanța diferitelor tipuri de meri a rezultat statistic.
18. *Copolimer bloc* — Copolimerul bloc este un copolimer primar a cărui catenă este formată prin alternanța unor blocuri de meri de același tip.
19. *Copolimer secundar* — Copolimerul secundar este un copolimer rezultat prin legarea de catena unui polimer sau copolimer format anterior a unui polimer format din altfel de meri.
20. *Copolimer reticulat* — Copolimerul reticulat este un copolimer secundar în care catena polimerilor secundari este grefată de cel puțin două catene de polimer sau copolimer primar, producînd reticularea acestuia.
21. *Polimerizare* — Polimerizarea este o reacție prin care un număr mare de molecule mici, bi sau polifuncționale, se unesc pentru a forma macromoleculele care constituie polimerii. Se deosebesc reacții de polimerizare prin adiție și prin condensare.
22. *Polimerizare prin adiție* — Polimerizarea prin adiție are loc între molecule conținînd duble legături; rezultă macromolecule ai căror meri au aceeași compoziție cu materia primă (monomerii).
23. *Polimerizare prin adiție etenică (în lanț) (polimeri E)* — Polimerizarea prin adiție etenică este reacția în lanț care se produce prin desfacerea dublelor legături C=C (etenice) conținute în monomer și unirea lor prin valențele rezultate astfel.
24. *Polimerizare prin adiție propriu-zisă (în trepte) (polimeri A)* — Polimerizarea prin adiție propriu-zisă este reacția care se produce prin adiția atomului de H activ la dubla legătură formată între un atom de carbon și un heteroatom. Cele două feluri de grupe funcționale pot fi conținute în aceeași moleculă sau în molecule diferite.
25. *Polimerizare prin condensare sau policondensarea* — Polimerizarea prin condensare (policondensarea) este o reacție de echilibru, reversibilă, în care moleculele se unesc cu eliminarea unei molecule simple (apă, HCl, etc.).
26. *Polimerizare prin condensare propriu-zisă (Polimeri C)* — Polimerizarea prin condensare propriu-zisă este reacția în care se produce simultan și scindarea moleculei simple de a cărei îndepărtare depinde în mare măsură greutatea moleculară a polimerului format.
27. *Polimerizare prin condensare de heterocicluri (Polimeri H)* — Polimerizarea prin condensare de heterocicluri este reacția în care eliminarea moleculei simple s-a produs anterior, rezultînd un heterociclu prin a cărei desfacere se produce polimerul. Greutatea moleculară a polimerului depinde de echilibrul între forma ciclică și aceea liniară (macromoleculară).
28. *Polimerizare prin lanțuri de radicali* — Polimerizarea prin lanțuri de radicali este un tip de polimerizare etanică care se produce prin radicalii rezultați sub acțiunea surselor energetice sau prin reacția monomerului cu radicali produși de inițiator.
29. *Radical polimer (Macroradical)* — Radicalul polimer este catena în creștere care are o structură de radical.
30. *Inițiator* — Inițiatorul este o substanță capabilă să scindeze radicalii care produc polimerizarea monomerului. Radicalul rezultat din inițiator constituie unul din capetele catenei polimerului.
31. *Inhibitor* — Inhibitorul este o substanță capabilă să reacționeze cu viteză mare cu radicalii, împiedicînd sau întrerupînd reacția de polimerizare.
32. *Conversie* — Conversia este raportul dintre cantitatea de materie primă (monomer) polimerizată la un moment dat și cantitatea totală de materie primă (monomer) prezentă inițial în mediul de polimerizare.
33. *Modificator (Regulator de polimerizare)* — Modificatorul de polimerizare este o substanță care întrerupe cu viteză relativ redusă creșterea catenei, cu sau fără transfer de catenă. Prin acțiunea lui, se reglează gradul de polimerizare sau se împiedică reacțiile de ramificare sau reticulare.
34. *Agent de transfer* — Agentul de transfer este o substanță capabilă să cedeze un proton care întrerupe creșterea catenei și prin aceasta se transformă într-un radical capabil să inițieze polimerizarea.
35. *Sistem redox* — Sistemul redox este un cuplu de inițiator și coinițiator capabil să producă polimerizarea la temperaturi scăzute și (sau) cu viteze foarte mari.
36. *Coinițiator* — Coinițiatorul este o substanță (sau mai multe) în general reducătoare, capabilă să reacționeze cu inițiatorul, accelerînd descompunerea lui în radicali.
37. *Polimerizare prin lanțuri de ioni* — Polimerizarea prin lanțuri de ioni este un tip de polimerizare etenică, produsă de catalizatori capabili să transforme monomerul în ioni care polimerizează prin reacții înlănțuite.
38. *Polimerizare anionică* — Polimerizarea anionică este un tip de polimerizare ionică în care catalizatorul transformă monomerul în anioni, care polimerizează prin reacții înlănțuite.
39. *Polimerizare cationică* — Polimerizarea cationică este un tip de polimerizare ionică în care catalizatorul transformă monomerul în cationi, care polimerizează prin reacții înlățuite.
40. *Polimerizare stereospecifică* — Polimerizarea stereospecifică este un tip de polimerizare ionică, în care cata-

---

*) Pentru detalii privind aceste definiții, se pot consulta:
Costescu C. Dan Const. — Contribuții la sistematizarea produșilor macromoleculari.
Nota I. Revista de Chimie 1958, IX, 1, p. 18–22.
Nota II. Comunicările Academiei R.P.R., 1957, nr. 10, p. 853–862.
Nota III. Revista de Chimie ASIT 1957, VIII, nr. 4, p. 261–264.
Nota IV. În curs de publicare.

lizatorul şi cocatalizatorul formează un complex capabil să orienteze într-un anumit fel moleculele de monomer care polimerizează.

41. *Cocatalizator* — Cocatalizatorul este o substanţă care măreşte activitatea catalizatorului, dar care nu este capabilă să catalizeze singură reacţia.
42. *Polimer izotactic* — Polimerul izotactic este un polimer stereospecific în care toţi radicalii (legaţi de atomii din catena principală) sînt situaţi de aceeaşi parte a planului catenei.
43. *Polimer sindiotactic* — Polimerul sindiotactic este un polimer stereospecific în care radicalii din merii succesivi sînt aşezaţi alternativ de o parte şi de alta a planului catenei.
44. *Polimer atactic* — Polimerul atactic este un polimer în care radicalii legaţi de restul etenic sînt aşezaţi statistic atît de o parte, cît şi de cealaltă parte, a planului catenei.
45. *Polimerizare în masă* — Polimerizarea în masă este procedeul prin care monomerul se polimerizează cu sau fără iniţiator (catalizator) şi (sau) modificator (cocatalizator), transformîndu-se într-o masă compactă*).
46. *Polimerizare în perle (bile)* — Polimerizarea în perle este procedeul prin care monomerul se polimerizează dispersat, prin agitare mecanică, într-un mediu fluid, în care atît monomerul cît şi polimerul este insolubil, cu sau fără ajutorul unui coloid de protecţie**).
47. *Polimerizare în emulsie* — Polimerizarea în emulsie este procedeul prin care monomerul emulsionat cu ajutorul emulgatorilor şi coloizilor de protecţie, în mediul de dispersie, se polimerizează transformîndu-se într-o suspensie stabilă (latex).
48. *Polimerizare în soluţie* — Polimerizarea în soluţie este procedeul prin care monomerul se polimerizează într-un solvent, în care polimerul rămîne sau nu dizolvat.
49. *Polimerizare în fază de vapori* — Polimerizarea în fază de vapori este procedeul prin care monomerul vaporizat se polimerizează într-un mediu gazos.
50. *Polimerizare prin pulverizare* — Polimerizarea prin pulverizare este un tip de polimerizare în perle, în care se foloseşte ca mediu de dispersie un gaz.

BREVETE

VISCOZIMETRU DE LABORATOR PENTRU MĂSURAREA ÎN VASUL DE REACŢIE

Brevet R. Cehoslovacă nr. 87 867. Data înregistrării: 28.III.56. Data publicării: 15.XI.1958. Titular: *Statul Cehoslovac.* Autori: *A. Matejicek, F. Komarek* şi *Zd. Pajl.*

Măsurarea viscozităţii la lichidele în reacţie din aparaturile chimice se face pe probe luate din timp în timp, dar această operaţie durează cel puţin 15 min. De asemenea, sînt necesare o serie de operaţii preliminare (luarea probelor, cîntărirea, pregătirea aparatului etc.).

Noul viscozimetru este amplasat chiar în vasul de reacţie şi după ce se măsoară viscozitatea, lichidul este împins înapoi în vasul de reacţie. Viscozitatea se determină în funcţie de timpul necesar pentru trecerea lichidului printre doi electrozi de platină. Durata se măsoară cu un micrometru electric. Eroarea provocată de amestecare este de maximum 3% din valoarea măsurată. O măsurare durează 2—4 min.

Avantaje: automatizarea măsurării, simplificarea şi scurtarea timpului necesar.

DEPILATOR SUB FORMĂ DE EMULSIE

Brevet R. Cehoslovacă nr. 87 963. Data înregistrării: 6 februarie 1957. Data publicării: 15 decembrie 1958. Titular: *Statul Cehoslovac.* Autori: *E. Jirat* şi *M. Zahradnik.*

Pentru prepararea depilatorilor se folosesc de regulă substanţe care conţin grupa liberă —SH, dar din cauza oxidării în timpul preparării, aceasta trece de multe ori în grupa — S.S — şi eficacitatea preparatului se reduce sau se pierde cu totul.

Conform invenţiei de faţă, se foloseşte ca material de bază 2-imino-4-oxo-tetrahidratiozol-1, 3 sau anhidrida acidului ditiocarbamilglicolic sau ambele substanţe, împreună cu alte materiale care dau consistenţa necesară emulsiei.

Se indică reţete care conţin substanţele de mai sus în cantităţi de 15—25%, respectiv 8 — 12% şi, în plus, 10 —20% CaO, 45% apă, 4% ulei parafină, 2% stearină, 5% alcool cetilic, 3% emulgator, 4% sulfit de sodiu şi parfum q.a.

Avantajul constă în păstrarea eficacităţii un timp foarte lung.

RECENZII

Chemie-Rundschau — *o nouă revistă săptămînală a editurii „Die Wirtschaft" — Berlin*

La începutul lunii aprilie a apărut o nouă revistă săptămînală *„Chemie-Rundschau"*. Această revistă este cea mai tînără publicaţie a editurii „Die Wirtschaft" — Berlin, care editează revistele săptămînale „Die Wirtschaft", „Der Bau", „Marktinformationen fur Aussenhandel", „Handelswoche".

„Chemie-Rundschau"! Nu sună aceasta prea mult a ştiinţă, reacţii şi formule chimice, care interesează exclusiv pe chimiştii de meserie? Dimpotrivă. „Chemie-Rundschau" nu este o revistă de specialitate, ci are drept scop să informeze multilateral un cerc larg de cititori despre problemele cele mai actuale şi interesante ale programului de realizări în domeniul chimiei, despre dezvoltarea industriei chimice în Republica Democrată Germană. Alături de reportaje despre construirea unor noi uzine mari, cum ar fi combinatul de fibre chimice de la Guben sau combinatele petrochimice de la Schwedt, în paginile revistei vor apare şi rezultatele cercetărilor, savanţilor chimişti, prezentate sub formă de popularizare ştiinţifică, ca de exemplu problema elaborării unor noi tipuri de fibre chimice şi mase plastice, a căror producţie este deosebit de importantă pentru ridicarea nivelului de trai al poporului. Noua revistă săptămînală va publica în mod regulat ştiri despre dezvoltarea industriei chimice în ţările socialiste (de exemplu, despre construcţia marii magistrale pentru transportul ţiţeiului).

Revista „Chemie-Rundschau" se adresează în mod special cititorilor din rîndul oamenilor muncii din ramura chimiei, în primul rînd muncitorilor din industria chimică, dar şi maiştrilor, funcţionarilor economici, tehnicienilor şi inginerilor, precum şi absolvenţilor institutelor de învăţămînt superior şi a şcolilor profesionale. Pentru acest cerc de cititori, „Chemie-Rundschau" prezintă o tematică variată: experienţa şi succesele întrecerii socialiste şi aplicarea metodelor înaintate de muncă, rezultatele mişcării de raţionalizări

*) Notă: Se înlătură termenul de polimerizare în bloc, deoarece se poate confunda cu copolimer bloc.

**) Notă: Se înlătură termenul de polimerizare în suspensie, deoarece din punct de vedere fizic, acesta corespunde atît polimerizării în perle, cît şi în emulsie.

și invenții în uzinele chimice, progresul tehnico-științific și problemele economice ale industriei chimice. În felul acesta, „Chemie-Rundschau" va dezbate o serie de probleme centrale din cadrul programului vast și multilateral de realizări în domeniul chimiei, fixîndu-și drept sarcină principală de a contribui la îndeplinirea acestui program.

Noua revistă săptămînală își propune, de asemenea, să devină prietenul și auxiliarul tuturor lucrătorilor din ramura chimică. Ei vor avea posibilitatea de a-și spune cuvîntul în paginile ei asupra tuturor problemelor sociale, profesionale, culturale și personale care îi frămîntă. Numărul mare de femei din industria chimică va găsi în revistă multe lucruri interesante și importante referitoare la profesiunea și căminul lor și la modul de a-și petrece timpul liber, începînd cu cosmetica și moda, pînă la educația copiilor și calificarea profesională. Într-un cuvînt, conform motto-ului programului de realizări în chimie : *„Chimia înseamnă pîine, bunăstare și frumusețe"*, revista „Chemie-Rundschau" (care va apare bilunar pînă la 1 iulie și apoi săptămînal într-un format de opt pagini, la prețul de 20 DM) va prezenta cititorilor săi o imagine cuprinzătoare a programului amplu și multilateral de realizări în domeniul chimiei din Republica Democrată Germană.

Editura „Wirtschaft" — Berlin.

M. T. ROBERT — NIKOUD : **Chimia și tehnologia produselor chimico-farmaceutice** (traducere din limba rusă).

Lucrarea se adresează elevilor școlilor tehnice de chimie farmaceutică și cuprinde lecțiile ținute de autor la cursul de tehnologie specială de la școala medie tehnică chimico-farmaceutică din Moscova.

Avînd drept țel de a imprima lucrării un caracter didactic, autorul împarte materialul expus în două părți. În prima parte sînt expuse principalele metode ale tehnologiei produșilor intermediari din industria chimico-farmaceutică. Clasificarea acestora s-a făcut avînd drept criteriu tipurile de reacții în ordinea complexității lor și asemănarea dintre procesele tehnologice (procese unitare).

Cuprinzînd un material bogat, expus sistematic și întregit cu multe scheme tehnologice și chiar detalii de aparatură, prima parte tratează metodele tehnologice de fabricare a produșilor intermediari, în ordinea : *1*) halogenarea, *2*) sulfonarea, *3*) hidroxilarea, *4*) nitrarea, *5*) oxidarea, *6*) reducerea, *7*) diazotarea și nitrozarea, *8*) acilarea, *9*) alchilarea, *10*) condensarea și transpozițiile.

În partea a doua este tratată tehnologia preparatelor chimico-farmaceutice fabricate în U.R.S.S.

Dificultatea care apare la clasificarea medicamentelor a fost cu succes înlăturată de către autor, care, adoptînd în principiu clasificarea prof. A. M. Berhenghaim, grupează medicamentele după proprietățile lor terapeutice, dispunîndu-le în cadrul fiecărei grupe, în conformitate cu caracterul lor θ-chimic această ordine oferind posibilitatea stabilirii relației dintre structura chimică a unei substanțe și acțiunea ei farmacologică.

Abătîndu-se întrucîtva de la această clasificare, care nu poate fi urmată în mod riguros, deoarece grupa sulfamidelor, de exemplu, reunește combinații variate ca acțiune curativă și structură chimică, de asemenea, grupa preparatelor cu As și a preparatelor conținînd Bi și Sb, cît și grupa hormonilor, autorul tratează medicamentele în ordinea : *1*) medicamente narcotice și hipnotice, *2*) medicamente antiseptice locale, *3*) medicamente analgezice, *4*) medicamente antipiretice, *5*) medicamente analoptice și tonice cardiace, *6*) medicamente diuretice și antigutoase, *7*) medicamente antiseptice și desinfectante, *8*) medicamente antimalarice, *9*) sulfamide, *10*) preparate conținînd arsen, stibiu și bismut, *11*) hormoni și analogii lor sintetici.

Precedate de prezentarea acțiunii terapeutice a fiecărei clase de medicamente, de un studiu comparativ între diferitele metode de preparare, precum și de considerente de ordin practic care au stat la baza alegerii unui anumit proces tehnologic, acestea sînt descrise limpede și detailat.

Este demnă de remarcat grija pe care o acordă autorul respectării regulilor de tehnica securității, asupra cărora insistă pe parcursul întregii lucrări. Întrebările recapitulative de la sfîrșitul fiecărui capitol accentuează caracterul didactic al cărții.

Datorită conținutului ei bogat, cît și numeroaselor scheme și date tehnologice pe care le cuprinde, lucrarea poate fi folosită atît de studenții de la facultățile de specialitate, cît și de tehnicienii din sectorul productiv.

Deoarece unele reacții devin greu de urmărit pentru cititorul neprevenit, ediția românească cuprinde o notă a Editurii Tehnice, prin care se atrage atenția asupra caracterului convențional al sistemului de formulare adoptat de autor pentru mecanismele de reacție și structura combinațiilor organice.

Traducerea este corespunzătoare : termenii întrebuințați sînt aleși judicios, stilul curgător și îngrijit. În general, se remarcă claritatea care caracterizează pe autorul sovietic și pe care traducătorul a reușit să o mențină în lucrarea prezentată.

V. ENDELL : **Cenușa ușoară de la centrala termo-electrică „Fortuna" ca îngrășămînt pe bază de calciu.** Braunkohle, Wärme und Energie, 1958, nr. 15/16 august, p. 326 — 335.

Problema îngrășămintelor agricole bazice se pune în special în R.F.G., unde 50 % din sol nu are un conținut de calciu suficient și posedă un *p*H coborît (sub 5,2). În prezent, se folosesc îngrășăminte pe bază de oxid de calciu, dolomită calcinată sau zgură de furnal măcinată.

Autorul arată ce condiții trebuie să îndeplinească îngrășămintele pe bază de calciu și cercetează cenușa reținută în filtrele de cenușă ale centralei termoelectrice „Fortuna", care folosește drept combustibil cărbunele brun. Din punct de vedere al granulației cenușa corespunde condițiilor. Compoziția chimică a cenușei, relevă un conținut total mediu de oxizi bazici (CaO și MgO) de 62,7 % și respectiv un conținut mediu de masă activă de 55,8 %.

Cenușa este interesantă și prin prezența unor elemente ca titan (1—2 %) și mangan (0,1—1 %) foarte folositoare creșterii plantelor. În continuare, se expun rezultatele cercetărilor asupra solubilității cenușei în apă, apă cu conținut de CO_2, soluții acide sau acizi foarte diluați (acid citric 2 %) și se compară comportarea acestui material cu comportarea zgurii de furnal. Drept concluzie, articolul arată că cenușa de la centrala „Fortuna" corespunde limitei inferioare a condițiilor pentru îngrășăminte chimice în agricultură ; se aseamănă în această privință cu zgura de furnal și poate fi folosită în mod rațional ca un îngrășămînt bazic foarte rentabil.

Fl. A.

A. S. ZAIMOVSKI, G. I. SERGHEEV, V. V. TITOVA, B. M. LEVITSCKI și T. N. SOKURSKI : **Influența structurii și proprietățile uraniului asupra comportării sale sub iradiere.**

Se dau date asupra variației dimensiunilor și formelor epruvetelor de uraniu sub acțiunea iradiațiilor. Se arată că modul de reglare al conținutului de uraniu și condițiile de prelucrare au ca urmare schimbarea mărimii particulelor și a texturii, pot schimba în limite largi mărimea deformării radiației, suprafeței și valoarea G_i.

Se studiază dependența variației mărimii particulelor uraniului călit și durității, a limitei de rupere și a limitei de alungire, de conținutul de fier, siliciu și aluminiu. Viteza de răcire și conținutul de adaosuri arătate influențează asupra situării punctului critic de transformare $\beta \rightarrow \alpha$ prin călire ; de exemplu la o viteză de răcire de 400°C/s și la un conținut de siliciu de 0,05 % punctul de transformare $\beta \rightarrow \alpha$ scade pînă la 530°C.

Datele experimentale indică o accelerare a topirii sub iradiere ($nv = 6.10^{12}$ neutroni/cm².s) de 50—100 ori pentru uraniul texturat și uraniul cu structură neorientată.

Se dau rezultatele încercărilor asupra proprietăților mecanice ale uraniului, tensionat chiar în reactor. Chiar printr-o scurtă expunere în cîmpul neutronic (pînă la o oră), alungirea relativă se micșorează întrucîtva, iar limita de rupere a uraniului se ridică.

Fl. A

INDICI TEHNICO-ECONOMICI

Pe baza instalaţiilor construite în ultimul deceniu în străinătate, în această rubrică se indică, pentru principalele produse chimice, consumurile specifice ale materiilor prime folosite, randamentele de fabricaţie, capacităţile de producţie minime economice, costul instalaţiilor, precum şi principalele utilizări ale produselor obţinute. Valorile numerice indicate nu se referă la o anumită instalaţie şi ca atare nu au un caracter limitativ, ele fiind doar valori medii de orientare.

85. HIDROGENUL H_2

(Urmare din nr. 7)

g) Hidrogenul se mai obţine ca subprodus la fermentaţia aceto-butilică, la dehidrogenarea butanului pentru fabricarea butadienei, a metilciclohexanului pentru fabricarea toluenului, la cracarea metanului pentru fabricarea acetilenei, precum şi din gazele de cocserie.

Utilizări: În afară de amoniac, care este pe departe cel mai mare consumator de hidrogen, metanolul sintetic, izooctanul, uleiurile vegetale pentru a fi transformate în grăsimi solide, benzina sintetică, ciclohexanolul şi alte sute de produse, devin din zi în zi consumatori tot mai mari de hidrogen, în afară de instalaţiile de sudură, de prelucrarea metalelor etc.

Dacă producţia mondială de azot a atins anul trecut aproximativ 12 milioane t şi dacă pentru o tonă de amoniac sînt necesare 2 360 m^3 hidrogen, numai pentru această producţie se consumă anual aproximativ 28 miliarde m^3 de hidrogen, care nu reprezintă, de fapt, după părerea noastră, mai mult de 60% din producţia mondială de hidrogen. În ceea ce priveşte alegerea procedeului celui mai economic, aceasta depinde în cazul hidrogenului, atît de baza de materii prime de care se dispune, cît şi de pretenţiile de puritate ale consumatorilor. Aceşti factori au dus la situaţia ca, pînă astăzi, toate procedeele descrise şi încă altele de mai mică importanţă şi care nu au mai fost menţionate, să fie aplicate într-un loc sau în altul, pentru un scop sau altul. Ceea ce trebuie însă subliniat este faptul că în timp ce pînă acum cîţiva ani instalaţiile pentru obţinerea hidrogenului erau instalaţii de sine stătătoare, astăzi ele au devenit secţii anexe în cadrul marilor uzine chimice, care valorifică complex şi economic baza de materii prime de care dispun. Şi din acest punct de vedere, hidrogenul părăseşte din ce în ce mai mult cărbunele (procedeele *a* şi *b*) trecînd spre hidrocarburi inferioare din petrol sau gaze naturale care, după o valorificare şi separare de fracţiuni utile pentru polimeri sau solvenţi, pune la dispoziţia industriei azotului sau a altor consumatori de hidrogen cantităţi imense din acest produs, la preţuri de revenire extrem de mici. Această deplasare a materiilor prime necesare obţinerii hidrogenului va duce în Uniunea Sovietică, în cursul septenalului, la reducerea preţului de cost al tonei de amoniac la jumătate.

Instalaţiile de electroliză, care produc hidrogenul de cea mai mare puritate, fie că sînt de capacitate mică şi cu utilizări locale, ca de exemplu secţiile anexe în fabricile de uleiuri, fie că valorifică energia electrică produsă de hidrocentrale în perioadele în care nu apar consumatori (orele de noapte), fără ca aceasta să aibă o pondere în producţia mondială de hidrogen.

În ţările care nu dispun însă de gaze naturale, de gaze de rafinărie sau de energie electrică ieftină, care să permită realizarea unui hidrogen cu investiţii şi cheltuieli de exploatare mici, cărbunele continuă să rămînă pe linia gaz de apă, singura cale economică de obţinere a hidrogenului, cale pentru care omenirea dispune de suficientă experienţă şi de care doreşte să se dispenseze cît mai repede datorită simplicităţii şi economicităţii pe care o prezintă procedeul (*d*) de obţinere a hidrogenului cu ajutorul hidrocarburilor, cu atît mai mult că prin dehidrogenarea acestora se obţin şi produse valoroase pentru mase plastice fibre sintetice, cauciuc sintetic etc.

86. HIDROSULFITUL (DITIONITUL) DE SODIU — $Na_2S_2O_4$

a) Prin reducerea acidului sulfuros cu ajutorul pulberii de zinc, cu formare de hidrosulfit de zinc, care este trecut în hidrosulfit de sodiu, cu ajutorul carbonatului de sodiu. Pulberea de zinc, fin măcinată şi trecută prin sita de 4 000 ochiuri/cm^2, este introdusă într-un vas de reacţie, sub agitare, cu formarea unei suspensii al cărui conţinut în greutate este de 25% zinc. Această suspensie se satureză cu bioxid de sulf, sub amestecare continuă la temperaturi variind între 35 şi 45°C, timp de circa 70 min. O saturare mai rapidă cu bioxid de sulf duce la descompunerea hidrosulfitului de zinc, iar o saturare mai lentă duce la acelaşi efect. Bioxidul de sulf necesar se obţine prin evaporarea produsului lichefiat.

Hidrosulfitul de zinc astfel rezultat se amestecă cu o cantitate stoechiometrică de carbonat de sodiu în soluţie de 22,5%, pentru obţinerea carbonatului de zinc precipitat şi a hidrosulfitului de sodiu în soluţie. După separarea precipitatului prin filtrare, acesta conţine circa 5% hidrosulfit, pentru a cărui recuperare se spală cu o soluţie de hidrosulfit de sodiu 3% provenită de la o separaţie precedentă, în cantitate de 25% faţă de volumul filtratului şi după aceea, cu apă. Soluţia de hidrosulfit de la prima spălare se adaugă la filtrat, iar cea de la a doua, conţinînd aproximativ 3% hidrosulfit se păstrează pentru spălarea precipitatului la o operaţie următoare.

Pentru mărirea stabilităţii soluţiei de hidrosulfit obţinută, care în contact cu oxigenul din aer se descompune cu formare de bisulfit de sodiu, iar în absenţa acestuia, în mediu neutru se descompune cu formare de tiosulfat şi bisulfit de sodiu în vasul de depozitare a filtratului de hidrosulfit de sodiu, înaintea introducerii acestuia, se introduce o soluţie de hidroxid de sodiu de 35%, în cantitate de 5% faţă de volumul filtratului. Tot în vederea măririi stabilităţii soluţiei de hidrosulfit de sodiu sub acţiunea oxigenului atmosferic, în timpul depozitării soluţiilor, acestea se pot păstra sub un strat subţire de benzen sau de o fracţiune petroliferă.

Soluţia de hidrosulfit obţinută de la filtrare, în care s-a adăugat şi prima soluţie provenită de la spălarea precipitatului de carbonat de zinc, conţinînd, în medie, 16% hidrosulfit de sodiu, este trecută într-un vas de cristalizare, unde sub agitare lentă, continuă, sub stratul de benzen, se adaugă în porţiuni mici clorură de sodiu, în proporţie de 30 kg pentru 100 l de soluţie de hidrosulfit de sodiu. Durata operaţiei este de aproximativ 45 min, timp suficient pentru dizolvarea clorurii de sodiu şi formarea de cristale de hidrosulfit de sodiu cristalizate cu două molecule de apă. O agitare energică duce la formarea unei emulsii de benzen în soluţie, greu de îndepărtat ulterior, îngreunînd astfel dizolvarea cristalelor de clorură de sodiu. La sfîrşitul operaţiei, masa de reacţie conţine în suspensie hidrosulfit de sodiu cristalizat, iar în soluţie, aproximativ 20% NaCl şi 1,6% $Na_2S_2O_4$. Cristalele de hidrosulfit se decantează, se acoperă cu un strat de benzen, iar apele mumă, decantate de benzenul

care se reintroduce în circuit, se elimină din fabricație.

Hidrosulfitul dihidrat, care este tot atît de nestabil ca și în soluție față de acțiunea oxigenului atmosferic, este supus deshidratării prin încălzire la circa 60°C, sub agitare lentă.

Hidrosulfitul anhidru, fierbinte, se separă de soluția mumă pe care o mai conține și care, răcită apoi la circa 20°C cristalizează excesul de hidrosulfit bihidrat, în cantitate aproximativ de 6,5% față de bihidratul obținut inițial. Acesta se separă și se reintroduce într-o fază următoare de deshidratare.

Pentru eliminarea ultimelor urme de apă din cristalele de hidrosulfit anhidru, în vederea evitării posibilității de a forma bihidrat, acesta este supus unei duble spălări cu alcool, urmată de o uscare la 85—90°C, cu recuperarea alcoolului prin distilare.

Randamentul de hidrosulfit de sodiu, față de cantitatea de zinc folosită la reducere, variază de la 30% în cazul în care nu se iau măsurile de prevenire indicate, pînă la 60% în cazul în care se evită la maximum posibilitățile de descompunere pe parcursul fabricației.

Datorită marii variații de randament provocată de instabilitatea produsului, atît în soluție, cît și în timpul uscării, consumurile specifice variază în funcție de tehnologia și regimul de fabricație, de la o instalație la alta. În cazul cînd nu se utilizează un strat de protecție deasupra filtratului sau al cristalelor, din soluția rămasă de la cristalizarea hidrosulfitului, se recuperează tiosulfitul rezultat prin descompunerea hidrosulfitului și se valorifică ca atare.

b) Prin reducerea soluțiilor de bisulfit de sodiu cu ajutorul zincului, la temperaturi variind între 15 și 25°C. Concentrația soluției de bisulfit de sodiu este de circa 47%. Din reacție rezultă, o dată cu hidrosulfitul de sodiu, sulfit de sodiu și sulfit de zinc. Pentru eliminarea formării sulfitului de sodiu, și deci pentru valorificarea integrală a sodiului sub formă de hidrosulfit, în timpul reducerii bisulfitului de sodiu cu zinc, se barbotează prin soluție bioxid de sulf.

Pentru a elimina zincul și sulfiții solubili și pentru a scoate hidosulfitul de sodiu din sărurile duble insolubile de hidrosulfit de sodiu—sulfit de zinc, masa de reacție se tratează cu lapte de var, cu formarea unui precipitat de hidroxid de zinc și sulfit de calciu. După filtrare, soluția de hidrosulfit este trecută la cristalizare cu clorură de sodiu, apoi la dehidratare și uscare, întocmai ca și în procedeul anterior (*a*).

c) Reducerea bisulfitului de sodiu cu ajutorul fierului electrolitic sub formă de pulbere. În acest caz, concentrația soluției de bisulfit folosită este de aproximativ 25%, la un *p*H de 2,4. În timpul reacției, se barbotează bioxid de sulf pentru formarea, în timpul reducerii, ca produs de reacție, de sulfit de fier în paralel cu hidrosulfitul de sodiu. Cantitatea de SO_2 necesară este de 50—65% față de cea stoechiometrică. Rezultă o soluție de hidrosulfit de 15—17%, în care se adaugă, pentru eliminarea fierului, sub agitare, hidroxid de calciu în mici cantități. După separarea de precipitatul de sulfit de fier, soluția de hidrosufit de sodiu este trecută la cristalizare, întocmai ca la procedeul (*a*).

d) Prin reducerea electrochimică a bisulfitului de sodiu, în celule cu diafragmă, pentru a evita oxidarea hidrosulfitului rezultat, în contact cu spațiul anodic și folosind ca anod plumbul. Marea nestabilitate a hidrosulfitului de sodiu a impus căutarea unor soluții tehnologice care să evite oxidarea și descompunerea produsului urmărit, în timpul electrolizei. Anodul de plumb înaintea diafragmei ceramice cilindrice primește soluția de sulfit de sodiu de 13,7% concentrație, destinată electrolizei. În exteriorul diafragmei, concentric, se află montat un catod confecționat din sită de argint; spațiul catodic este răcit în exterior.

Soluția de electrolit este introdusă continuu în spațiul anodic, unde sulfitul de sodiu se transformă în bisulfit și sulfat de sodiu. Nivelul anolitului se menține deasupra nivelului catolitului, astfel că soluția de sulfat și bisulfit de sodiu trece continuu prin diafragmă în spațiul catodic, unde bisulfitul este redus la hidrosulfit. Această trecere continuă de la anod spre catod a bisulfitului și a sulfatului, împiedică migrarea ionilor $S_2O_4^{2-}$ în spațiul anodic și deci oxidarea lor. La o celulă ce funcționează sub o tensiune de 5,5 V și 500 A, anolitul conține în timpul electrolizei circa 20 g/l sulfit de sodiu, 70 g/l bisulfit de sodiu și între 50 și 100 g/l sulfat de sodiu, iar catolitul, care se evacuează continuu, conține aproximativ 140 g/l hidrosulfit de sodiu, 50—70 g/l bisulfit de sodiu și 20—50 g/l sulfit de sodiu. Randamentul de curent este de circa 90%.

Utilizări. Hidrosulfitul de sodiu este un reducător puternic, folosit în industria coloranților organici și în imprimeria textilă. De asemenea, el este folosit în industria alimentară la decolorarea zahărului, a melasei etc.

Dintre cele patru procedee expuse, cel mai economic și mai rațional apare primul, cu condiția ca zincul rezultat sub formă de carbonat să fie prelucrat mai departe sub formă de sulfat de zinc, pentru a fi valorificat.

Cel de-al doilea procedeu prezintă, față de primul, unicul avantaj că nu consumă întreaga cantitate de SO_2 necesară, sub formă concentrată, deci SO_2 lichefiat, ci valorifică prin intermediul bisulfitului de sodiu, hidroxidul de sulf, rezultat ca deșeu de la fabricare acidului sulfuric prin contact, de unde rezultă în proporție de 0 ,15—0,18 t soluție de 36,5% pe tona de acid sulfuric monohidrat.

De asemenea, acest procedeu permite valorificarea bioxidului de sulf diluat, rezultat de la prăjirea unor sulfuri de metale neferoase și pentru care nu apare mai economică o altă cale de valorificare.

Cel de al treilea procedeu nu prezintă avantaje deosebite față de primul, prezența compușilor solubili de fier în cazul unei nepurificări complete putînd crea dificultăți în utilizarea produsului finit.

Procedeul electrolitic descris, deși apare economic, nu și-a găsit o utilizare largă în industrie, datorită dificultăților de reglare a procesului, precum și a nestabilității tratamentului.

În concluzie, dat fiind faptul că secțiile de fabricare a hidrosulfitului de sodiu sînt secții anexe ale industriei acidului sulfuric și prin aceasta, în unele cazuri ale metalurgiei metalelor neferoase — cînd baza de materii prime pentru sulf o constituie minereurile complexe — se poate spune că în funcție de condițiile locale, de capacitatea și cerințele de SO_2 lichid și de cantitatea de SO_2 rezidual, este de ales între procedeul (*a*) care pleacă de la SO_2 direct, sau procedeul, (*b*) care pleacă tot de la bioxid de sulf, prin intermediul bisulfitului de sodiu, în ambele cazuri valorificarea zincului sub o formă sau alta fiind necesară pentru rentabilitatea fabricației.

TIEx27

Zeci de ani de-a rîndul

au căutat alchimiștii piatra filozofală — o utopie. Chimia modernă se bazează pe realități Ea elaborează și pentru industria textilă produse ca

BRILLANT-ROLAVIN și GREDONOL,

care permit obținerea unor articole moi și flexibile din fibre naturale și artificiale. Specialistul utilizează pentru înnobilarea produselor sale, frecvent

FETTCHEMIE

Textilhilfsmittel

VEB FETTCHEMIE · KARL-MARX-STADT / DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

SAINT-GOBAIN

1 bis, PLACE DES SAUSSAIES PARIS 8e
TÉL. ANJOU 21-62

Divizia de Chimie Organică

exportă

răşinile vinilice

GOBINYLE
răşini pure de clorură de polivinil polimerizate în masă sau în emulsie. Tipuri speciale pentru calandrare, extrudere, injecţie, impregnare, filare.

pulberile de mulaj

LUCOLEN
compoziţii vinilice plastifiate, toate culorile, pentru mulajul prin injecţie, pentru izolarea şi protecţia firelor şi cablurilor electrice.

LUCOFLEX
compoziţii neplastifiate pentru injecţia şi extruderea pieselor rigide

anhidrida ftalică de puritate 99,7%

acidul maleic de puritate 99,5%

anhidrida maleică de puritate 95,5%

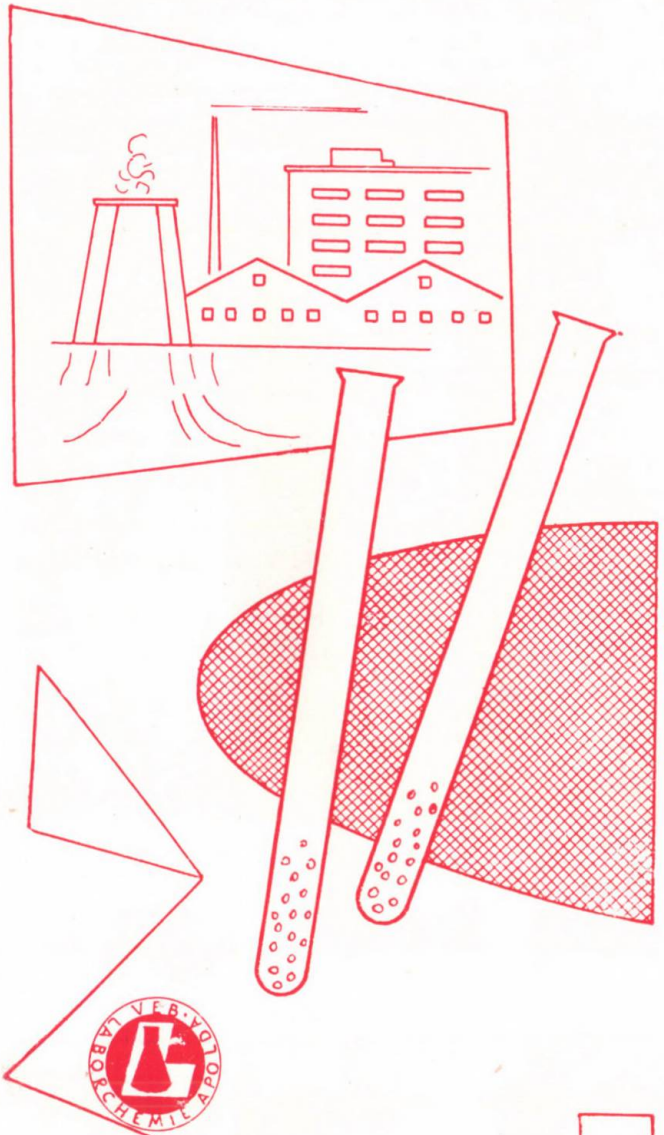
SAINT-GOBAIN

este una din cele mai vechi firme europene, specializată în fabricarea oglinzilor şi a sticlei din 1665, a produselor chimice organice din 1943.

Capacitatea actuală de producţie a uzinelor sale pentru ramura chimiei este de :

1 500 000 t de acizi
1 400 000 t de îngrăşăminte
700 000 t de produse diverse
30 000 t de răşini sintetice şi acizi organici

NOTE TEHNICE ŞI ORICE INFORMAŢII LA CERERE



Fluoresceinat
de sodiu
Acid percloric
m-cloranilină
8-oxichinolină
Acetat de sodiu
Sulfat de mangan
Oxalat dublu de fier
și amoniu
Tiocianat
de amoniu

Labor- und Industriechemikalien

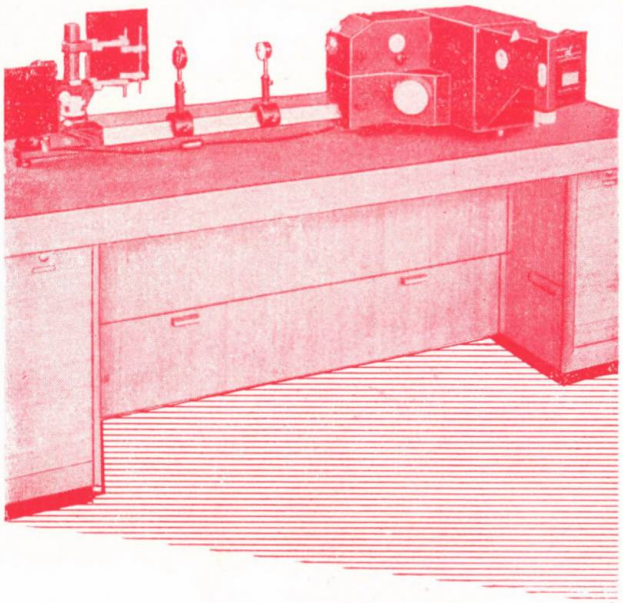
VEB LABORCHEMIE APOLDA

Chimicale
pentru industrie și laborator

REPUBLICA DEMOCRATĂ GERMANĂ

CARL ZEISS JENA

Spectrograf cu trei prisme



Un spectrograf de sticlă
cu garnitură de prisme Försterling
putere de iluminare și capacitate de rezoluție ridicată
dispersie mare și un spectru de linii clar,
construcție închisă

cu 3 aparate fotografice

▶ Aparat cu f = 12 cm 1 : 2,4 și aparat cu f = 27 cm 1 : 5,4
pentru fotografierea fenomenelor întunecoase
(efect Raman, spectre de fluorescență sau
de flacără etc.)

▶ Aparat fotografic cu autocolimator f = 130 cm 1 : 26
pentru fotografierea spectrelor de emisie cu benzi multiple
în domeniul vizibil (de ex. oțeluri speciale, pământuri rare etc.)

rezolvă probleme speciale de spectrochimie
organică și anorganică
pentru cercetare și producție.

Informații sub 32/ cu indicativul „Dreipr."

VEB Carl Zeiss JENA

Vizitați Tîrgul de toamnă de la Leipzig, între 30.8—6.9.1959

materiale de umplutură
active (întăritoare)
de culori deschise
pentru industria
cauciucului

VN3 NEOVIT A87
DUROSIL CALSIL TEG

Füllstoffgesellschaft
WESSELING BEZ. KÖLN - WESTDEUTSCHLAND

Livrăm

substanțe organice de bază și produse intermediare:

Acid cianacetic
Ester etilic al acidului cianacetic
Ester metilic al acidului cianacetic
Ester dietilic al acidului malonic
Ester dimetilic al acidului malonic
Ester dietilic al acidului etilmalonic
Ester dibutilic al acidului butilmalonic
Ester dietilic al acidului dietilmalonic
Ester dibutilic al acidului dietilmalonic
Ester dimetilic al acidului dietilmalonic

Acid tioglicolic
Ulei de muștar sintetic DAB 6
Soluție 50% de tioglicolat de amoniu
Acid izovalerianic
Clorură de 3,5–dinitrobenzoil
Acid 3,5–dinitrobenzoic
Acid lactic 80%
Acid lactic DAB 6 90%
Ester etilic al acidului lactic

În vederea comenzilor Dvs. vă stăm la dispoziție

VEB AROPHARM-WERK RIESA/ELBE

FABRICĂ CHIMICĂ PENTRU PRODUSE ORGANICE DE BAZĂ ȘI INTERMEDIARE

Telefon: Riesa 3324 și 3823 Telex: 019 830

REPUBLICA DEMOCRATĂ GERMANĂ

CĂTRE CITITORI

ÎN VEDEREA îmbunătățirii necontenite a Revistei de Chimie, Comitetul de Redacție invită toți inginerii, chimiștii și tehnicienii care activează în industrie, să trimită redacției spre publicare lucrările lor științifice și practice.

Profesorii, conferențiarii și asistenții învățămîntului superior sînt rugați să trimită lucrările lor originale executate în laboratoarele institutelor și în special lucrările legate de industria chimică.

Cercetătorii din institutele de cercetare sînt rugați a trimite articole cu rezultatele practice ale muncii lor, noi procese tehnologice, metode rapide de analiză etc.

Cadrele tehnice care activează în întreprinderile industriale sînt rugate a trimite articole de analiza muncii lor de zi cu zi, care să privească în mod critic activitatea tehnico-economică a întreprinderii respective și să conțină propuneri de îmbunătățire a proceselor tehnologice și a indicilor tehnico-economici și studii privind reducerea prețului de cost.

Articolele care conțin lucrări documentare de sinteză, asupra unei probleme pe bază de literatură, trebuie să cuprindă toată literatura la zi, cu indicarea precisă a lucrărilor citate.

Pentru ca revista să poată cuprinde o diversitate cît mai mare de articole, s-au stabilit următoarele criterii privind textul articolelor la care se adaugă figurile respective.

1. Lucrări originale maximum 15 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.

2. Lucrări de tehnologie chimică, bazată pe experiența practică din industrie maximum 12 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.

3. Procese tehnologice pentru noi produse chimice, maximum 14 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.

4. Aparate sau instalații noi, propuneri de automatizare și mecanizare, maximum 10 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.

5. Lucrările de sinteză privind literatura de specialitate, maximum 8 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.

Articolele se vor expedia în dublu exemplar, însoțite de desenele și legendele respective cît și de un scurt rezumat al lucrării, la adresa : Str. Ion Ghica nr. 3, etaj 1, telefon 13.07.30.

Rectificare

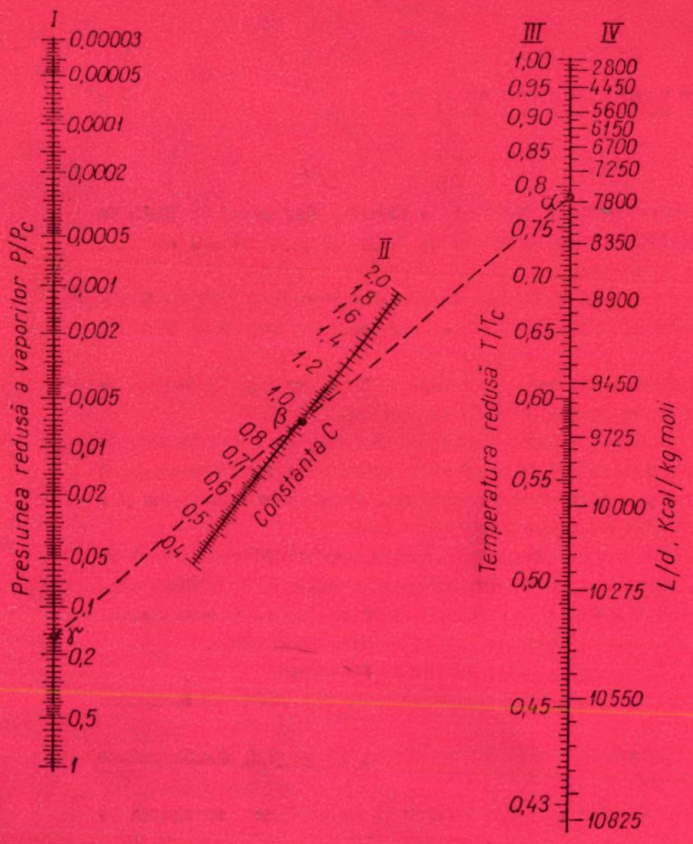
In numărul 8/1959, pag. 481 în titlu în loc de director tehnic se va citi director.
La pagina 483, coloana din dreapta, rîndul 21 în loc de Ocna Mureș se va citi Govora.

COMITETUL DE REDACȚIE

Ing. dr. **I. Moldovan**, redactor responsabil, ing. **Edith Beral**, prof. dr. ing. **E. Bratu**, Laureat al Premiului de Stat, ing. **L. Claudian**, conf. **I. Drimuș**, Laureat al Premiului de Stat, ing. **N. Hossu**, ing. **R. Mihail**, Laureat al Premiului de Stat, acad. dr. ing. **C. D. Nenițescu**, Laureat al Premiului de Stat, prof. **I. V. Nicolescu**, prof. dr. ing. **Cr. Simionescu**, membru corespondent al Academiei R.P.R. și Laureat al Premiului de Stat, ing. **Th. Sorin**, prof. dr. ing. **M. Zapan**.

★

„REVISTA DE CHIMIE" – organ al Ministerului Industriei Petrolului și Chimiei și al Asociației Științifice a Inginerilor și Tehnicienilor din R.P.R. – Redacția : București, str. Ion Ghica nr. 3, Raion Tudor Vladimirescu, telefon 13.57.28 și 13.07.30. Administrația și Casieria : Calea Victoriei nr. 118. Raion I. V. Stalin. – Revista este editată de „ASIT". – Abonamentele se primesc la sediile filialelor și subfilialelor A.S.I.T. din întreaga țară precum și prin responsabilii cu presa din cercurile A.S.I.T. Instituțiile pot achita abonamentele pentru biblioteci și cabinetele tehnice în contul nostru de virament : Publicațiile Tehnice A.S.I.T. 070134 B.R.P.R. Filiala I. V. Stalin, Tarif pentru întreprinderi lei 100 anual. Tarif pentru muncitori, tehnicieni și ingineri, lei 30 anual. Prețul unui exemplar 5 lei.



Nomogramă pentru relațiile generalizate între presiunea vaporilor P, temperatura T și căldura de vaporizare L, în funcție de constantele empirice C și d, în cazul gazelor biatomice și triatomice

Observație:

— constanta C se găsește în tabela cu constante termodinamice;

— constanta d este dată de relația: $d = C.T_c/1197$.

Exemplu de folosire: Care este presiunea vaporilor și căldura de vaporizare a bioxidului de sulf la 66°C (150°F)?

— Se transformă temperatura dată în grade Celsius, în grade Fahrenheit.

— Din tabela de constante termodinamice se găsește, pentru SO_2: $T_c = 774,65$°R; $P_a = 77,7$ at și $C = 0,947$.

Rezultă: $T/T_c = (150 + 459,67)/774,65 = 0,787$.

— Se unește punctul α de pe scara *III*, care reprezintă valoarea 0,787 a raportului T/T_c cu punctul β de pe scara *II*, care reprezintă valoarea 0,947 a constantei C. Dreapta $\alpha\beta$ se prelungește pînă la intersecția cu scara *I*, unde se găsește punctul γ care reprezintă valoarea de 0,155 a raportului T/T_c.

— În acest caz, presiunea vaporilor căutată este:

$$P = 0,155 \times P_c = 0,155 \times 77,7 = 12,04 \text{ at.}$$

— Pentru raportul $T/T_c = 0,987$ de pe scara *III* corespunde pe scara *IV* valoarea de 7 670 a raportului L/d.

— Constanta $d = C \cdot T_c/1197 = 0,047 \times 774,65/1\,197 = 0,621$.

— Pentru $d = 0,621$, căldura de vaporizare căutată este:

$$L = 0,613 \times 7\,670 = 4\,700 \text{ kcal/kg. moli.}$$

(După B. E. Salzman, Industrial and Engineering Chemistry, nr. 10/1958)

Tabelă cu constante termodinamice ale gazelor bi și triatomice

Substanța	Constantele capacității calorice a stării gazoase			Entropia absolută molară 536,69°R (25°C)	Temperatura critică (T_c) °R	Presiunea critică (P_c) at	Starea lichidă	
	a[1]	b[1]	Zona temperaturii, °R (°R = °F + 459,67)				Punctul de solidificare T/T_c	Constantanta presiunii de vapori C
Aer[2]	1,00	1,00	100 – 6 500	46,33	238,41	37,2	–	
Br_2	0,126	0,1234	536 – 2 290[3]	58,63	1 035,65	121,0	0,464	0,872
Cl_2	0,22	0,215	540 – 3 600[3]	53,31	750,89	76,1	0,413	0,796
CO	1,00	1,00	200 – 5 400	47,31	239,33	34,53	0,513	0,785
CO_2	0,24	0,20	200 – 750	51,05	547,67	72,85	0,709	0,914
CO_2	0,44	0,45	580 – 5 400[3]	–	–	–	–	
COS	0,75	0,95	485 – 1 710	55,32	680,69	61,0	0,355	0,803[4]
CS_2	0,95	1,36	490 – 1 620	56,86	983,09	72,9	0,297	0,817[5]
P_2	0,40	0,40	180 – 5 300[3]	48,56	259,5	55,0	0,371	0,745[6]
H_2	1,65	1,65	510 – 4 100	31,22	59,87	12,80	0,423	0,442[7]; 0,574[8]
HBr	1,10	1,10	540 – 2 700	47,48	653,69	84,44	0,513	0,803
HCl	1,35	1,36	460 – 4 270	44,66	584,6	81,55	0,489	0,822
HCN	0,70	0,76	510 – 2 340	48,20	821,99	50,0	0,569	1,020
HF	1,40	1,40	540 – 3 060	41,49	906,05	94,5	0,376	0,758[9]
H_2O	1,00	1,00	300 – 5 400	45,13	1 165,03	218,17	0,422	1,000
H_2S	0,67	0,65	450 – 3 800[3]	49,10	672,41	88,9	0,502	0,811
N_2	1,09	1,09	200 – 6 400	45,77	226,91	33,5	0,501	0,758
N_2O	0,30	0,286	540 – 2 340[3]	52,55	557,39	71,7	0,589	0,862
O_2	0,70	0,70	200 – 3 000	49,01	277,85	49,7	0,353	0,750[10]
SO_2	0,295	0,28	490 – 5 400[3]	59,24	774,65	77,7	0,465	0,947

1) Constantele în legătură cu temperaturile absolute (°R) și capacitățile calorice molare la presiune (joasă) constantă ale gazului luat în considerație și gazul de referință (aer sau vapori de apă); *2)* compoziția aerului (în volume): $N_2 = 78,03\%$, $O_2 = 20,99\%$, $A = 0,98\%$ – greutatea moleculară 28,970; *3)* extrapolare; *4)* zona presiunilor: 10 mm Hg – 61,0 at; *5)* zona presiunilor: 40 mm Hg – 72,9 at; *6)* zona presiunilor: 0,01 – 1,6 at folosind pseudo $P_c = 44,5$ at; *7)* zona presiunilor 60 – 760 mm Hg folosind pseudo P_c 6,7 at; *8)* 1 – 12,8 at; *9)* 10 mmHg – 1 at folosind pseudo $P_c = 50$ at; *10)* 200 mm Hg – 40,7 at.

C. 2935 Intreprinderea Poligrafică Nr. 2 — București R.P.R.

Lei 5

IKEPERALVA

REVISTA DE CHIMIE

E 1666

R

DIN

LUCRĂRILE SESIUNII ȘTIINȚIFICE

A

INSTITUTULUI DE CERCETĂRI CHIMICE

ICECHIM

OCTOMBRIE

1959

10

OCTOMBRIE 1959

REVISTA DE CHIMIE

ORGAN AL MINISTERULUI INDUSTRIEI PETROLULUI ŞI CHIMIEI
ŞI AL ASOCIAŢIEI ŞTIINŢIFICE A INGINERILOR ŞI TEHNICIENILOR DIN R. P. R.

SUMAR

E. Richter, Zece ani de existenţă a Republicii Democrate Germane — Zece ani de construcţie a unei industrii chimice socialiste. 553

DIN LUCRĂRILE SESIUNII ŞTIINŢIFICE ICECHIM

CHIMIE ANORGANICĂ

G. Ioanid, F. Bunuş şi M. Popescu, Utilizarea izotopilor radioactivi la studiul unor parametri în fabricarea superfosfatului. 556

E. Şerban, G. Budici şi V. Ionescu, Obţinerea sulfatului de sodiu şi a sărurilor de magneziu prin valorificarea complexă a ghipsului, dolomitei şi a sării geme. Comunicarea I. 559

P. Potop, N. Popescu şi Gr. Maniu, Evaporarea cu arzător scufundat şi aplicarea ei în industria anorganică. Comunicarea a II-a. 562

AGROCHIMIE

R. Drimuş, M. Iacob, C. Ciocan, L. Simionescu şi I. Calnegru, Eficienţa cîtorva pesticide indigene. Comunicare preliminară. 567

E. Ionescu, Gh. Chiriţă şi L. Cristescu, Obţinerea termofosfaţilor defluoruraţi. 572

E. Ionescu, M. Man şi C. Sîrbu, Valorificarea fluorului din industria îngrăşămintelor. Comunicarea I-a. 578

A. Velniceriu şi L. M. Gavăt, Determinarea clorului total organic cu amidură de sodiu în produsele de combatere a dăunătorilor din agricultură. . . . 582

CHIMIE ORGANICĂ

I. Drimuş şi F. Segal, Obţinerea acizilor bibazici alifatici prin oxidarea profundă a parafinelor 586

A. Drăguţ, G. Ioanid, I. Drimuş şi V. Dumitrescu, Iniţierea reacţiilor de oxidare cu ajutorul radiaţiilor radioactive. 589

R. Mihail, P. Corlăteanu, I. Chicoş şi Al. Gh. Ionescu, Polimerizarea etilenei cu oxizi metalici fără solvent. 593

N. Goldenberg, D. Cornilescu, S. Kornbaum şi M. Panaiotovici, Despre condiţiile de prelucrare şi proprietăţile polietilenei „Altena". . . . 596

R. Mihail, R. Istrăţoiu, A. Topciu şi V. Petrescu, Polimerizarea propilenei din fracţiunea C_3. 602

Alex. Lupu şi M. Opriş, Poliesteri cu nucleu piridinic în catena macromoleculară 607

CHIMIE ANALITICĂ

V. Nicolaescu şi S. Ioan, Metodă rapidă de determinare indirectă a ionului sulfuric din acid sulfuric şi pirite, cu ajutorul fotometrului cu flacără. . . 610

СОДЕРЖАНИЕ

Г. Иоанид, Ф. Бунуш и М. Попеску: **Применение радиоактивных изотопов для изучения ряда параметров на производстве суперфосфата.**

На двух румынских заводах изучен ряд основных параметров, влияющих на качество суперфосфата.

Исследовались следующие параметры:
— время пребывания пасты в смесителе,
— гомогенизация пасты.

Некоторые из недостатков были устранены.

Отмечается целесообразность применения радиоактивных изотопов при исследовании параметров производства суперфосфата.

Д.К. 661.632.2:539.167

Revista de Chimie X, (1959), nr. 10, (octombrie)

В. Ионеску, Г. Будич и Е. Шербан: **Получение сульфата натрия и магниевых солей путем комплексного использования гипса, доломита и каменной соли.**

В статье показан оригинальный метод использования месторождений гипса, соли и доломита для получения двух ценных продуктов: сульфата натрия и окиси магния. Описывается последовательность основных фаз процесса, причем указывается наиболее подходящая рецептура и оптимальные условия работы.

Описываются результаты, полученные в связи со степенью превращения сырья и качеством получаемых продуктов.

Д.К. 661.424.3/4:661.426:552.53/4

Revista de Chimie X, (1959), nr. 10, (octombrie)

Н. Попеску, Г. Маниу и П. Потоп: **Выпаривание погруженной горелкой и ее применение в производстве неорганических химических продуктов. Выпаривание рассолов NaCl и растворов хромата натрия и карбоната натрия.**

Приводится ряд теоретических соображений относительно барботирования топочного газа, температуры испарения и использования тепла. Указываются результаты, полученные при испарении рассолов NaCl и удельные расходы, а также результаты, полученные при испарении растворов хромата натрия на производстве бихромата натрия и растворов карбоната натрия на производстве глинозема.

Д.К. 66.065.511:661.42:661.876.232:661.23

Revista de Chimie X, (1959), nr. 10, (octombrie)

Р. Дримуш, М. Якоб, К. Чоран, Л. Симионеску и И. Калнегру: **Эффективность некоторых пестицидов. Предварительное собщение.**

Представлены предварительные результаты после годового испытания некоторых синтетических пестицидов в лаборатории, теплице и в полевых условиях. Результаты являются удовлетворительными, а испытания будут продолжаться и в 1959 году.

Д.К. 632.951/4

Revista de Chimie X, (1959), nr. 10, (octombrie)

Е. Ионеску, Г. Кирица и Л. Кристеску: **Получение обезфторенных термофосфатов.**

Даются результаты опытов проведенных на опытной установке по получению обесфторенных термофосфатов.

В зависимости от соотношения сырья в смеси, температуры и времени кальцирования, степени загрузки печи и количества добавленного пара, в печи получены продукты с 20 — 34 % ассимилируемой P_2O_5, с 93—98 % степенью превращения P_2O_5 из природного фосфата в ассимилируемые формы и с 95 % удалением фтора из исходного содержания в сырье.

Д.К. 661.632.722:66.074.396:661.48

Revista de Chimie X, (1959), nr. 10, (octombrie)

Е. Ионеску, М. Мани и К. Сырбу: **Использование фтора на производстве удобрений. Сообщение I.**

В статье описываются лабораторные испытания по использованию фтора, представляющего собой отход суперфосфатного производства в виде фторосиликата цинка, применительно к строительству, при котором используются водонепроницаемые бетоны.

По использованию фтора получены выходы в пределах 95 — 96 %. Продукт содержит 97 % $ZnSF_6 \cdot H_2O$.

Данный способ применим в промышленном масштабе на установках для фторосиликата натрия.

Д.К. 661.48:661.847.66

Revista de Chimie X, (1959), nr. 10, (octombrie)

А. Вельничериу и Л. М. Гавэт: **Определение общего содержания органического хлора амидом натрия в препаратах для борьбы с вредителями в сельском хозяйстве.**

После обзора основных методов определения галоидов, авторы выбрали определение восстановления посредством амида натрия, как наиболее быстрый и удобный с точки зрения техники выполнения и точности способ.

Полученные результаты сравниваются для эталонных продуктов с методом Степанова, с применением изопропилового спирта.

Видоизмененный таким образом метод с успехом применим при контроле процессов хлорирования, отличаясь несложностью, скоростью выполнения и точностью по сравнению с другими способами.

Д.К. 546.13:632.951/4:545.22:547.22:547.253.3

Revista de Chimie X, (1959), nr. 10, (octombrie)

И. Дримуш, Ф. Сегал: **Получение двух основных жирных кислот глубоким окислениет парафинов.**

Исследовано получение двух основных жирных кислот окислением парафина кислородом а также окислением предварительно окисленного парафина во второй стадии азотной кислотой. Образуются кислоты с $C_2 - C_{10}$, с большими количествами янтарной кислоты. Выход второго процесса 40—50 %.

Д.К. 547.461.4:547.21:66.094.37

Revista de Chimie X, (1959), nr. 10, (octombrie)

А. Дрэгуц. Г. Иоанид, И. Дримуш и В. Думитреску: **Инициирование реакции окисления углеводородов радиоактивными излучениями.**

Описаны некоторые характеристики радиохимического процесса окисления на основе экспериментальных результатов, полученных рахимической лабораторией ИЧЕХИМ. Указываются характерные условия работы для данного процесса, а также влияние общей дозы, температуры и природных излучений на реакцию окисления.

Д.К. 547.21.66.094.37 :539.167

Revista de Chimie X, (1959), nr. 10, (octombrie)

Р. Михаил, П. Корлэтяну и И. Кикош: **Полимеризация этилена металлическими окислами без растворителей.**

При полимеризации этилена металлическими окислами, применение растворителей в качестве полимеризационной среды создает затруднения и увеличивает стоимость продукции.

Проведены опыты полимеризации этилена металлическими окислами с применением полиэтилена в качестве реакционной среды. Получены полимеры молекулярного веса около 40.000.

Д.К. 547.313.2:66.095.26:678.742:546.76—31

Revista de Chimie X, (1959), nr. 10, (octombrie)

Н. Гольденберг, Д. Корнелеску С. Корнбаум и М. Панаитович: **Об условиях переработки и свойствах полиэтилена „Альтена".**

В работе описаны экспериментальные результаты переработки полиэтилена Альтена, полученного на опытной установке.

Указана физико-механическая характеристика шихт различного молекулярного веса, а также область их применения. На основе исследованных параметров определяется технология переработки этого продукта инъектированием, экструзией и прессованием.

Д.К. 678.742 :678.02

Revista de Chimie X, (1959), nr. 10, (octombrie)

Р. Михаил, Р. Истрацою, А. Топчу и В. Петреску: **Полимеризация пропилена непосредственно из фракции C_3.**

В настоящей работе изложены результаты непосредственной полимеризации пропилена из фракции C_3 на катализаторах из монохлористого диэтилалюминия и треххлористого титана, а также отмечена зависимость молекулярного веса полимера от различных характерных факторов процесса.

Д.К. 547.313.3 :66.095.26 :547.256.2 ;546.823.131

Revista de Chimie X, (1959), nr. 10, (octombrie)

А. Лупу, и М. Оприш: **Полиэфиры с пиридиновым кольцом в макромолекулярной цепи.**

Авторы описывают синтез полиэфиров 2,5— и 2,6—дикарбоксипиридиновых кислот с этиленгликолем и сополиэфиров полиэтилентерефталата с теми же условиями.

Дается характеристика физико-механических и прядильных свойств полученных полиэфиров.

Д.К. 678.674 :547.826.7 :547.422.22

Revista de Chimie X, (1959), nr. 10, (octombrie)

В. Николаеску и С. Иоан: **Скоростной метод определения сульфат-иона в серной кислоте и в колцеданах с помощью пламенного фотометра.**

Определение производится косвенным методом используя осаждения сульфат-иона хлористым барием, причем избыточное количество бария определяется пламенной фотометрией.

Метод отличается удобством выполнения, точностью и значительно меньшей продолжительностью по сравнению с известными классическими методами.

Д.К. 546.223—35 :545.82

Revista de Chimie X, (1959), nr. 10, (octombrie)

SUMMARIES

G. Ioanid, F. Bunuș and M. Popescu: **The application of radioactive isotopes to the study of some parameters of the superphosphate manufacture.**

Following main parameters, which determine the superphosphate quality in two plants, were studied: the retention time of the paste in the mixer and the homogenisation of the paste. Some deficiencies were eliminated by this way.

The authors established the high usefulness of the radioactive isotopes in the study of the parameters of superphosphate manufacturing.

D.C. 661.632.2:539.167

Revista de Chimie X, (1959), nr. 10, (octombrie)

G. Budici, E. Șerban and V. Ionescu: **The obtention of sodium sulphate and magnesium salts by the complex utilisation of gypsum, the dolomite and rock salt.**

The article presents an original method for the utilisation of gypsum, salt and dolomite deposits with the obtention of two important products: sodium sulphate and magnesia. The principal phases of the proceeding are described and the optimal operating conditions are given.

The authors indicated also the transformation yields for the raw materials and the quality of the two products.

D.C. 661.424.3/4:661.426:552.53/4

Revista de Chimie X, (1959), nr. 10, (octombrie)

P. Potop, N. Popescu and Gr. Maniu: **The evaporation with the submerged burner and its application in the inorganic chemical industry.**

Some theoretical considerations on the splashing of the waste gases, the evaporation temperature and the utilisation of heat are given. The authors indicated the results obtained at the evaporation of NaCl lyes and the correspondent specific consumption, as well as those of evaporation of Na_2CrO_4 in the bicromate industry and of Na_2CO_3 solutions in the alumina manufacture.

D.C. 66.065.511:661.42:661.876.232:661.862.23

Revista de Chimie X, (1959), nr. 10, (octombrie)

R. Drimuș, M. Iacob, C. Ciocan, L. Simionescu and I. Calnegru: **The efficieney of some indigenous pesticides.**

The authors present the preliminary results after one year of laboratory, greenhouse and field tests on the efficiency of some synthetic pesticides. These results are promising and were continued in 1959.

D.C. 632.951/4

Revista de Chimie X, (1959), nr. 10, (octombrie)

E. Ionescu, Gh. Chiriță and L. Cristescu: **The obtention of defluorinated termophosphates.**

The article presents the results of the pilot plant tests in view of obtaining defluorinated termophosphates. In dependence of the raw materials ratio in the mixture, the loading step of the furnace, the steam added in the furnace, products were obtained with 20—34% assimilable P_2O_5, with a conversion yield of the P_2O_5 from the natural phosphate into the assimilable form of 93—98% and an elimination of the fluorine of 95%.

D.C. 611.632.722:66.074.396:661.48

Revista de Chimie X, (1959), nr. 10, (octombrie)

E. Ionescu, M. Man and C. Sîrbu: **The utilisation of fluorine in the fertilizers manufacture**

The article presents on laboratory scale, the problem of the utilisation of fluorine wastes from the superphosphate manufacture as zinc fluosilicate used in building for the impermeabilisation of concrete.

The utilisation yields of fluorine varied from 95 to 96 %. The product contained 97% $ZnSiF_6.6H_2O$. The process can be applied on industrial scale in the sodium fluosilicate plants.

D.C. 661.48:661.847.66

Revista de Chimie X, (1959), nr. 10, (octombrie)

A. Velniceriu and L. M. Gavăt: **The determination of the total organic chlorine with sodium amide in the pesticides for agriculture.**

After reviewing the principal determination methods for halogens, the authors chosed the reduction by sodium amide as being rapid, easly operated and precise.

The results are compared on standars products with the Stepanov method, modified with isopropylic alcoool.

The so adapted method can be successfully applied to the chlorination process control.

D.C. 546.13:632.951/4:545.22:547.253.3

Revista de Chimie X, (1959), nr. 10, (octombrie)

I. Drimuș and F. Segal: **The obtention of dibasic aliphatic acids by advanced oxidation of paraffins.**

The author studied the obtention of dibasic aliphatic acids by direct oxidation of paraffin with oxygen and oxidation of the preliminary oxygen-oxidised paraffin with nitric acid. The seria of $C_2—C_{10}$ acids is obtained, succinic acid being in greater amounts. The yields in the second process are of 40—50%.

D.C. 547.461.4:547.21:66.094.37

Revista de Chimie X, (1959), nr. 10, (octombrie)

A. Drăguț, Gh. Ioanid, I. Drimuș and V. Dumitrescu: **The initiation of oxidation reactions of hydrocarbons by radioactive radiations.**

The article describes some characteristic aspects of the radiochemical oxidation process, based on the experimental data obtained in the radiochemical laboratory of the Institute for Chemical Research. The operating conditions, the influence of the total dosis, of temperature and nature of the radiations of the oxidation process are indicated.

D.C. 547.21.66.094.37 :539.167

Revista de Chimie X, (1959), nr. 10, (octombrie)

R. Mihail, P. Corlăteanu, I. Chicoș and Al. Gh. Ionescu: **The polymerisation of ethylene with metallic oxides in the absence of solvents.**

The polymerisation of ethylene with metallic oxides in the presence of solvents as reaction medium creates some technical difficulties and rises the cost of the product.

Tests were carried out. using a polymerisation process with metallic oxides and polyethylene as reaction medium. Polymers were obtained with molecular weights of about 40 000.

D.C. 547.313.2:66.095.26 :678.742 :546.76—31

Revista de Chimie X, (1959), nr. 10, (octombrie)

N. Goldenberg, D. Cornilescu, S. Kornbaum and M. Panaiotovici: **On the conditions of processing and the properties of polyethylene „Altena".**

The article presents some experimental results on the processing of polyethylene „Altena", produced in a pilot plant. The physical-mechanical characteristics of the product with various molecular weights are given as well as its utilisation field. The technological conditons for the processing of this product by injection, extrusion and molding are established.

D.C. 678.742 :678.02

Revista de Chimie X, (1959), nr. 10, (octombrie)

R. Mihail, R. Istrățoiu, A. Topciu and Gh. Petrescu: **The direct polymerisation of propylene from C_3 — fractions.**

The article showed the results obtained with the method of direct polymerisation of propylene from C_3 fractions, using as catalyst diethyl-aluminium monochloride and titanium trichloride. The variations of the molecular weight of the polymer with the different characteristical factors of the process is given.

D.C. 547.313.3 :66.095.26 :547.256.2 :546.823.131

Revista de Chimie X, (1959), nr. 10, (octombrie)

Alex. Lupu and M. Oprișiu: **Polyesters with pyridinic nucleus in the macromolecular chain.**

The authors synthetised polyesters of the 2,5-and 2,6 - dicarboxipyridinic acids with ethyleneglycol, as well as the copolyesters of the polyethyleneterephtalate with the same acids. The characteristics of the obtained polyesters from the point of view of physical-mechanical and spinning properties are given.

D.C. 678.674 :547.826.7 :547.422.22

Revista de Chimie X, (1959), nr. 10, (octombrie)

V. Nicolaescu and S. Ioan: **A rapid determination method of the SO_4^{2-} ione from sulphuric acid and pyrites with the flame photometer.**

The determination is carried out by an indirect way, precipitating the SO_4^{2-} ione with $BaCl_2$ and determining the excess of barium with the flame photometer.

The method is comod, precise and much more rapid than the classical ones.

D.C. 546.226 – 35 :545.82

Revista de Chimie X, (1959), nr. 10, (octombrie)

СОДЕРЖАНИЕ

Е. Рихтер: Десятилетие провозглашения Германской Демократической Республики — десятилетие строительства социалистической химической промышленности 553

РАБОТЫ НАУЧНОЙ СЕССИИ ИЧЕХИМ

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Г. Иоанид, Ф. Бунуш и М. Попеску: Применение радиоактивных изотопов для изучения ряда параметров на производстве суперфосфата 556

Г. Будичи Е. Шербан В. Ионеску: Получение сульфата натрия и магниевых солей путем комплексного использования гипса, доломита и каменной соли. Сообщение I. 559

П. Потоп, Н. Попеску и Г. Маниу: Выпаривание погруженной горелкой и ее применение в производстве неорганических химических продуктов. Сообщение II. 562

АГРОХИМИЯ

Р. Дримуш, М. Якоб, К. Чокан, Л. Симионеску и И. Калнегру Эффективность некоторых отечественных пестицидов. Предварительное сообщение 567

Е. Ионеску, Г. Кирицаи Л. Кристеску: Получение обесфторенных термофосфатов 572

Е. Ионеску, М. Маниу К. Сырбу: Использование фтора на производстве удобрений. Сообщение I 578

А. Вельничериу и Л. М. Гавэт: Определение содержания общего органического хлора амидом натрия в препаратах для борьбы с вредителями в сельском хозяйстве 582

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

И. Дримуш и Ф. Сегал: Получение двухосновных кислот глубоким окислением парафинов 586

А. Дрэгуц, Г. Иоанид, И. Дримуш и В. Думитреску: Инициирование реакции окисления углеводородов радиоактивными излучениями 589

Р. Михаил, П. Корлэтяну и И. Кикош: Полимерицация этилена металлическими окислами без растворителей 593

Н. Гольденберг, Д. Корнилеску, С. Корнбаум и М. Панаитович: Об условиях переработки и свойствах полиэтилена „Альтена" 596

Р. Михаил, Р. Истрацою, А. Топчу и В. Петреску: Полимеризация пропилена из фракции C_3 . . . 602

А. Лупу и М. Оприш: Полиэфиры с пиридиновым кольцом в макромолекулярной цепи 607

АНАЛИТИЧЕСКИЯ ХИМИЯ

В. Николаеску и С. Иоан: Скоростной метод определения сернокиского-иона в серной кислоте и в кочеданах с помощью пламенного фотометра 610

INHALTSVERZEICHNIS

E. Richter, Zehn Jahre Deutsche Demokratische Republik – Zehn Jahre Aufbau einer sozialistischen chemischen Industrie 553

DIE WISSENSCHAFTLICHE SESSION (TAGUNG) ICECHIM

ANORGANISCHE CHEMIE

G. Ioanid, F. Bunuş und M. Popescu, Die Anwendung der radioaktiven Isotopen im Studium ein ger Parameter der Superphosphat —Fabrikation 556

G. Budici, E. Şerban und V. Ionescu Die Herstellung von schwefelsauren Natrium und Magnesiumsalzen durch komplexe Verwertung von Gips, Dolomit und Steinsalz. I-te Mitteilung. 559

P. Potop, N. Popescu, und Gr. Maniu, Die Verdampfung mit eingetauchtem Brenner und ihre Anwendung in der anorganischen Industrie. II-te Mitteilung 562

AGRIKULTURCHEMIE

R. Drimuş, M. Iacob, C. Ciocan, L. Simionescu und I. Calnegru, Die Wirksamkeit einiger inländischer Pestizide. Vorläufige Mitteilung 567

E. Ionescu, Gh. Chiriţă und L. Cristtescu, Die Herstellung von defluorurierten Thermophosphaten 572

E. Ionescu, M. Man und C. Sîrbu, Die Verwertung des Fluors in der Düngemittelindustrie. I-te Mitteilung. 578

A. Velniceriu und L. M. Gavăt, Die Bestimmung des gesamten organischen Chlors mit Natriumamid in den Schädlingsbekämpfungsmitteln im Ackerbau 582

ORGANISCHE CHEMIE

I. Drimuş, und F. Segal, Die Herstellung der Dicarbonisäuren durch tiefe Oxydation der Paraffine 586

A. Drăguţ, G. Ioanid, I. Drimuş und V. Dumitrescu, Die Einleitung der Oxydationsreaktionen durch radioaktive Strahlungen 589

R. Mihail, P. Corlăteanu, I. Chicoş, und Al. Gh. Ionescu, Die Polymerisierung von Aethylen mit Metalloxyden ohne Lösungsmittel 593

N. Goldenberg, D. Cornilescu, S. Kornbaum und M. Panaiotovici, Ueber die Verarbeitungsmöglichkeiten und Eigenschaften des Polyäthylens „Altena" 596

R. Mihail, R. Istrăţoiu, A. Topciu und V. Petrescu, Die Polymerisierung von Propylän aus C_3 Fraktionen 602

Alex. Lupu und M. Opriş, Polyester mit Pyridinkern in der makromolekularen Kette . 607

ANALYTISCHE CHEMIE

V. Nicolaescu und S. Ioan, Eine Schnellmethode zur indirekten Bestimmung des Sulphat-Ions in Schwefelsäure und Pyriten mit Hilfe des Flammenphotometers 610

SOMMAIRE

E. Richter, Dix ans d'existence de la République Démocratique Allemande — Dix ans de construction d'une industrie chimique socialiste 553

LA SESSION SCIENTIFIQUE DE L'ICECHIM

CHIMIE INORGANIQUE

G. Ioanid, F. Bunuş et M. Popescu, L'utilisation des isotopes radioactifs pour l'étude de quelques paramètres de la fabrication du superphosphate 556

G. Budici, E. Şerban et V. Ionescu, L'obtention du sulphate de sodium et des sels de magnésium par l'utilisation complèxe du gipse, de la dolomite et du sel gemme. I-ère communication 559

P. Potop, N. Popescu et Gr. Maniu, L'évaporation au bruleur immersé et son application dans l'industrie inorganique. II-ème communication 562

CHIMIE AGRICOLE

R. Drimuş, M. Iacob, C. Ciocan, L. Simionescu et I. Calnegru, L'efficacité de quelques pesticides indigènes. Communication préliminaire 567

E. Ionescu, Gh. Chiriţă et L. Cristescu, L'obtention des termophosphates défluorurés 572

E. Ionescu, M Man et C. Sîrbu, L'utilisation du fluore dans l'industrie des engais. I-ère communication 578

A. Velniceriu et L. M. Gavăt, La détermination du chlore organique total avec amide de sodium, dans les insecto-fungicides de l'agriculture 582

CHIMIE ORGANIQUE

I. Drimuş et F. Segal, L'obtention des acides bibasiques par l'oxydation profonde des paraffines 576

A. Drăguţ, G. Ioanid, I. Drimuş et V. Dumitrescu, L'initiation des réactions d'oxydation à l'aide des radiations radioactives . . 589

R. Mihail, P. Corlăteanu, I. Chicoş, et Al. Gh. Ionescu, La polymérisation de l'éthylène avec oxydes métalliques sans solvent . . 593

N. Goldenberg, D. Cornilescu, S. Kornbaum et M. Panaiotovici, Sur les conditions de traitement et les propriétés de la polyéthylène „Altena" 596

R. Mihail, R. Istrăţoiu, A. Topciu et V. Petrescu, La polymérisation de la propylène des fractions C_3 602

Alex. Lupu et M. Opriş Polyesters au noyau pyridinique dans la chaîne macromoléculaire 607

CHIMIE ANALYTIQUE

V. Nicolaescu et S. Ioan, Une méthode rapide de détermination indirecte du ione sulphurique dans l'acide sulphurique et les pyrites à l'aide du flamme-photomètre 610

CONTENTS

E. Richter, Ten years of existence of the German Democratic Republic — Ten years of construction of a socialist chemical industry 553

THE SCIENTIFIC SESSION OF ICECHIM

INORGANIC CHEMISTRY

G. Ioanid, F. Bunuş and M. Popescu, The application of radioactive isotopes to the study of some parameters of the superphosphate manufacture 556

G. Budici, E. Serban and V. Ionescu, The obtention of sodium sulphate and magnesium salts by complex utilisation of gypsum, dolomite and rock salt. I-rst communication . 559

P. Potop, N. Popescu and Gr. Maniu, The evaporation with the submerged burner and its application in the inorganic chemical industry II-nd communication 562

AGRICULTURAL CHEMISTRY

R. Drimuş, M. Iacob, C. Ciocan, L. Simionescu and I. Calnegru, The efficiency of some indigenous pesticides. Preliminary note 567

E. Ionescu, Gh. Chiriţă and L. Cristescu, The obtenion of defluorinated termophosphates 572

E. Ionescu, M. Man and C. Sîrbu, The utilisationof fluorine in the fertilizers manufacture. I-st communication. 578

A. Velniceriu and L. Gavăt, The determination of the total organic chlorine with sodium amide in the pesticides for agriculture. . . 582

ORGANIC CHEMISTRY

I. Drimuş and F. Segal, The obtention of dibasic aliphatic acids by advanced oxidation of paraffins 586

A. Drăguţ, G. Ioanid, I. Drimuş and V. Dumitrescu, The initiation of oxidation reactions of hydrocarbons by radioactive radiations. 589

R. Mihail, P. Corlăteanu, I. Chicoş and Al. Gh. Ionescu, The polymerisation of ethylene with metallic oxides in the absence of solvents 593

N. Goldenberg, D. Cornilescu, S. Kornbaum and M. Panaiotovici, On the conditions of processing and the properties of polyethylene „Altena" 596

R. Mihail, R. Istrăţoiu, A. Topciu and V. Petrescu, The direct polymerisation of propylene from C_3 fractions 602

Alex. Lupu and M. Opriş, Polyesters with pyridinic nucleus in the macromolecular chain 607

ANALYTICAL CHEMISTRY

V. Nicolaescu and S. Ioan, A rapid deternation method of the SO_4^{2-} ione from sulphuric acid and pyrites wirh the flame photometer . . 610

REVISTA DE CHIMIE

ANUL X Nr. 10 Octombrie 1959

ZECE ANI DE EXISTENȚĂ A REPUBLICII DEMOCRATE GERMANE — ZECE ANI DE CONSTRUCȚIE A UNEI INDUSTRII CHIMICE SOCIALISTE

Eberhard Richter
Berlin

Cei zece ani de construcție a unui stat democrat socialist în Germania răsăriteană — Republica Democrată Germană — reprezintă în același timp și zece ani de dezvoltare economică intensivă a tuturor ramurilor economiei naționale. Industria chimică, având o greutate specifică importantă în producția industrială a R. D. Germane, a participat în măsură considerabilă la acest proces de dezvoltare. Ca și în celelalte ramuri ale economiei naționale, s-au creat în industria chimică premisele și bazele economice pentru construcția unui stat socialist al muncitorilor și țăranilor. Privind retrospectiv, se poate constata astăzi că în pofida dificultăților extraordinare, care au trebuit să fie învinse, datorită eforturilor comune ale muncitorilor și intelectualității înaintate, s-au putut obține succese remarcabile.

În domeniul economic, moștenirea lăsată de războiul fascist era haosul, dezorganizarea și distrugerea. În fosta zonă de ocupație sovietică, industria chimică dispunea de un număr redus de unități de producție intacte. Datorită distrugerilor războiului, lipsei de materii prime, utilaje și materiale de reparații, producția a scăzut în 1946 la circa 60% din nivelul anului 1936. În afară de aceasta au apărut dificultăți suplimentare datorită divizării arbitrare a economiei germane, altădată unitare, determinate de R. F. Germană.

În afară de dificultățile materiale ce trebuiau învinse, în primii ani de reconstrucție era de primă importanță încheierea unuia din capitolele cele mai negre din istoria industriei chimice germane, rupînd definitiv cu tradițiile concernului I. G. Farben. Se punea problema ca dintr-o chimie a războiului, așa cum era în trecut, să se dezvolte o reală chimie a păcii. Pierderile materiale cauzate de război nu puteau constitui o piedică de neînvins în calea rezolvării acestei probleme. Principala sarcină a primilor ani postbelici consta în a trage învățăminte din trecut, a reactualiza tradițiile măreție ale luptei muncitorilor chimiști împotriva războiului și a reacțiunii și de a trece împreună cu forțele progresiste din știința și industria chimică germană la lichidarea definitivă a puterii economice și influenței concernului I. G. Farben. Numai în felul acesta se putea realiza un punct de plecare pentru o nouă înflorire a industriei chimice.

Sarcinile acestor ani au fost îndeplinite de către oamenii muncii din industria chimică. Stăpînii concernului au fost izgoniți din întreprinderi și acestea au fost trecute fie în proprietatea poporului, fie, conform hotărîrilor acordului de la Potsdam, transformate în societăți sovietice pe acțiuni. Ca urmare, încă în 1948, s-a putut atinge nivelul producției industriale chimice antebelice.

O dată cu crearea Republicii Democrate Germane în octombrie 1949, muncitorii, chimiștii și inginerii din industria chimică au pus bazele unor noi succese ale muncii pașnice de construcție prin îndeplinirea sarcinilor planului bienal și prin pregătirea primului plan cincinal.

Crearea statului vest-german a avut drept consecință apariția unor disproporții considerabile în dezvoltarea întreprinderilor industriei chimice. În timp ce înainte de război, pe teritoriul R.D G , de exemplu, era puternic dezvoltată industria anorganică de bază (cu excepția acidului sulfuric) producția de chimicale fine, medicamente, a unor anumite sorturi de coloranți și produși organici intermediari își avea sediul în special în Germania Occidentală. La aceasta se mai adaugă faptul că în R. D. Germană lipsea aproape complet o industrie siderurgică, indispensabilă pentru dezvoltarea industriei chimice.

Astfel, clasa muncitoare, partidul și — de la crearea R.D.Germane — guvernul, se găseau în fața unor probleme dificile. Pornind de la situația existentă, s-au trasat în documentele primului plan cincinal sarcinile principale ale dezvoltării industriei chimice. Pe primul plan figura reconstrucția întreprinderilor distruse sau neexploatate ale industriei chimice de bază. Trebuia mărit cu precădere nivelul de producție la acid sulfuric, la sodă calcinată, sodă caustică, carbid și amoniac, pentru a crea premisele lărgirii producției de mase plastice, fibre sintetice, îngrășăminte și alte produse finite.

Pentru a economisi devize prețioase și a descongestiona bilanțul comerțului exterior la capitolul import, industria chimică avea sarcina de a introduce pe scară largă materiile prime indigene, economisind materialele deficitare prin dezvoltarea unor noi procedee de producție. Astfel, de exemplu, prin reconstrucția instalațiilor de acid sulfuric din ghips la uzina de coloranți Wolfen, s-a putut utiliza ca materie primă anhidritul indigen în locul piritei din import.

Disproporțiile apărute prin scindarea Germaniei au determinat dezvoltarea intensificată a producției chimice în domeniul chimicalelor fine și al produselor de larg consum, în special al medicamentelor, fibrelor sintetice și materialelor plastice. Creșterea continuă a puterii de cumpărare și a nivelului de trai al populației făceau necesară mărirea producției acestor produse, care sînt utilizate fie direct, fie prelucrate de industria ușoară pentru acoperirea necesităților populației.

În sfîrșit, intensitatea importului în industria chimică necesita ridicarea continuă a calității produselor; deoarece numai prin produse de calitate superioară, echivalente produselor străine, industria chimică se poate afirma la export, lărgindu-se livrările către alte țări.

Sarcinile puse în anii trecuți în fața industriei chimice au fost îndeplinite cu cinste. Realizările importante obținute în acest domeniu au fost rezultatul eforturilor clasei muncitoare și ale intelectualității legate de popor, îndreptate spre ridicarea nivelului de trai al poporului și întărirea puterii statului muncitorilor și țăranilor. Reconstrucția industriei chimice a demonstrat că oamenii muncii din această ramură sînt capabili să conducă și să dezvolte mai rapid și mai bine aceste uzine chimice uriașe, fără stăpînii de la I. G. Farben.

Dacă se consideră producția chimică a anului antebelic 1936 ca 100%, atunci pentru anii 1948—1958 rezultă următoarele creșteri ale volumului producției:

1948	1950	1955	1958
120,9 %	177,7%	326,8%	421%

La uzinele chimice Buna, creșterea producției din 1948 pînă în 1958 a fost de 286%, la combinatul electrochimic

Bitterfeld 288%, la uzinele de azot Piesteritz 370%, iar în cea mai mare întreprindere industrială din R.D.G. — uzinele „Walter Ulbricht"-Leuna, — 525 %. Aceste cifre cuprind importante creşteri ale volumului producţiei la toate produsele chimice de bază, produsele intermediare şi finite. Dezvoltarea din ultimii ani a permis să se satisfacă în măsură tot mai mare cererile de materiale izolante ale industriei electrotehnice, cele de clorură de polivinil, polistiren, răşini fenolice şi pe bază de uree pentru uzinele de prelucrare a maselor plastice, îngrăşăminte pentru agricultură. Prin reconstrucţia întreprinderilor de celofibră şi construirea industriei de fibre poliamidice, industria chimică a putut înlătura în mod sensibil dificultăţile extrem de mari, existente în 1950 în aprovizionarea populaţiei cu produse textile. Rezultate similare s-au obţinut la crearea industriei de materiale fotografice, medicamente, articole de uz casnic şi numeroase alte produse din bogata gamă a producţiei chimice. Pentru ilustrarea nivelului atins vom cita cîteva cifre (%):

Produsul	U/M	1948	1950	1955	1958	1958/1948
Acid sulfuric	t/zi SO_3	155,1	245,3	483.2	530,7	342,3
Sodă calcinată	t/zi	80,5	103,3	458,5	553,0	687,0
Sodă caustică	t/zi	111,3	147,8	256,9	296,4	250,5
Carbid	t/zi	425,0	606,1	793,0	830,7	195,5
CPV	t/zi	12,4	21.9	42,0	54,5	439.5
Polistiren	t/zi	0,6	1,0	2,0	3,7	616,7
Cauciuc sintetic	t/zi	27,1	39,4	70,8	83,8	309,2
Îngrăşăminte azotoase	t/zi N	131,0	231,4	293,4	320,0	244,3
Îngrăşăminte fosfatice	t/zi P_2O_5	20,6	24,7	84,6	136,3	661,7

Dezvoltarea uzinelor „Walter Ulbricht"-Leuna poate servi drept exemplu al evoluţiei a numeroase alte uzine chimice. În 1947, volumul producţiei uzinei reprezenta circa 20% din nivelul producţiei antebelice. Construcţia şi dezvoltarea au fost iniţiate în mod planificat. Avînd la dispoziţie materiale auxiliare în cantităţi insuficiente, instalaţiile au fost totuşi amenajate în mod provizoriu şi au fost puse în exploatare. În 1950, cele mai grave avarii datorite războiului erau înlăturate. În această perioadă se lărgise deja considerabil sortimentul producţiei în comparaţie cu cel antebelic. În 1951 s-a început fabricarea ureei, dimetilformamidei şi a maselor plastice de presare de tip special, adăugîndu-se, în 1952, fabricarea de uleiuri pentru motoare, ierbicid Leuna M şi lacuri pentru cabluri electrice, iar în 1953 s-a introdus în producţie fabricarea Miramidului (poliamidă); în anii următori a început producţia de hidrazină, formaldehidă, diferite materii auxiliare textile, formamidă, cleiuri pentru placaje şi alte produse. Aceste cifre şi fapte reflectă însă incomplet realizările muncitorilor uzinei „Walter Ulbricht"-Leuna.

Mai trebuie adăugat că procentul mare de creştere a producţiei a putut fi realizat cu investiţii relativ mici. Aici au acţionat în mod hotărîtor în primul rînd puterea de muncă, cunoştinţele şi experienţa muncitorilor, inginerilor şi chimiştilor uzinei. Numai în cei 5 ani ai primului plan cincinal, peste 4 000 de salariaţi şi salariate ai uzinei au fost evidenţiaţi pentru realizări excepţionale. Oamenii de ştiinţă din cadrul uzinei au demonstrat prin sute de cereri de brevete în ţară şi străinătate nivelul ridicat al lucrărilor lor ştiinţifice.

În anii trecuţi s-au cheltuit fonduri importante în uzină pentru scopuri social-culturale. Astfel, de exemplu, din 1947 pînă în prezent s-au dat în folosinţă 5 săli de mese moderne, 7 cantine de secţie, 7 săli de duşuri, 5 policlinici uzinale, 4 săli de club, 6 creşe, precum şi case de odihnă, şcoli profesionale şi tabere de vară. Numărul de copii ai salariaţilor, trimişi la odihnă, a crescut de la 850 în 1953 la 2 400 în 1958. Asemenea măsuri erau aproape necunoscute în uzină pe vremea concernului I. G. Farben. Prin expropierea stăpînilor concernului şi trecerea întreprinderii în proprietate socialistă, muncitorii de la uzina Leuna au creat premisele necesare pentru ca rodul muncii lor să nu fie însuşit de un grup parazitar de capitalişti monopolişti, ci să fie utilizat în propriul lor interes şi în interesul întregii societăţi.

Creşterea apreciabilă a producţiei în industria chimică a condus la investiţii mari şi lucrări importante de dezvoltare. Numai în 130 din cele mai mari întreprinderi chimice, subordonate Ministerului Industriei Chimice, s-a investit din 1951 pînă în 1955 suma de circa 1,1 miliarde DM.

Dintre investiţiile capitale, cele mai importante sînt: construcţia unei uzine de acid sulfuric din ghips la uzina de coloranţi Wolfen, cu o capacitate de circa 140 000 t/an SO_3, a unei uzine de sodă calcinată la Bernburg şi Stassfurt, cu o capacitate de circa 410 000 t/an, a unor uzine de sodă caustică la combinatul electrochimic Bitterfeld şi Bernburg, cu o capacitate de circa 110 000 t/an NaOH, a fabricilor de CPV la uzinele Buna şi la Combinatul electrochimic Bitterfeld, cu o capacitate de circa 50 000 t/an, precum şi a instalaţiilor pentru fabricarea fibrelor poliamidice şi a mătăsii poliamidice la uzina de fibre sintetice „Wilhelm Pieck"-Schwarza, la uzina de mătase artificială „Friedrich Engels"-Premnitz şi la uzina de coloranţi Wolfen. Prin măsurile de reconstrucţie efectuate în perioada 1948—1958, capacitatea de producţie a cuptoarelor de carbid de la uzinele chimice Buna a crescut de peste două ori. Cuptoarele de mare productivitate cu o putere de 40 MW, existente astăzi la uzinele Buna, se situează din punct de vedere al sarcinii medii, în mod absolut, pe primul loc din lume. În acelaşi interval, capacitatea de producţie a uzinelor de cauciuc a crescut cu 55 000 t, a stirenului cu circa 22 000 t, a acidului acetic cu circa 30 000 t şi a anhidridei ftalice cu circa 400 000 t.

Este imposibil să se dea o imagine completă asupra tuturor instalaţiilor importante, nou construite în aceşti 10 ani în uzinele industriei chimice. Se poate însă afirma că toate aceste instalaţii au permis producerea unui mare număr de sortimente noi, care nu figurau în 1945 în planul de producţie al uzinelor. Ca exemplu se poate cita fabricarea sticlei organice, a fibrelor poliacrilonitrilice, a acetatului de polivinil, a diferitelor tipuri de polistiren, alcool polivinilic şi produşi siliconici. Premisele ştiinţifice şi tehnice pentru aceste succese au fost create prin realizările remarcabile ale chimiştilor şi inginerilor tehnologi din laboratoarele de cercetări uzinale, institutele de cercetări ale Academiei de Ştiinţe şi ale institutelor de învăţămînt superior. Pe baza experienţei practice a tehnicienilor din industria noastră şi a potenţialului tehnico-ştiinţific ridicat al savanţilor noştri a fost posibilă ridicarea industriei chimice a R.D.G. din starea disperată a primilor ani de după război la actualul nivel tehnic, ştiinţific şi economic ridicat. Una din condiţiile esenţiale pentru rezolvarea cu succes a problemelor în acest domeniu a fost colaborarea tovărăşească a muncitorilor, maiştrilor şi inginerilor.

O importanţă deosebită pentru dezvoltarea rapidă a industriei chimice a R.D.G. a avut-o colaborarea economică multilaterală a tuturor ţărilor socialiste. În timp ce, în ultimii ani, în Germania Occidentală se observă o infiltrare tot mai mare a monopolurilor americane în concernele chimice vest-germane şi o accentuare a concurenţei în lupta pentru pieţele de desfacere, cooperarea între ţările socialiste se realizează pe baza deplinei egalităţi în drepturi şi a avantajului reciproc. Avantajele diviziunii muncii pe plan internaţional, asigurarea colectivă a bazelor de materii prime pentru dezvoltarea producţiei chimice şi ajutorul reciproc al ţărilor au permis şi R.D.Germane să atingă şi să menţină în viitor un ritm rapid de dezvoltare.

Ţările socialiste membre ale Consiliului de Ajutor Economic Reciproc au creat în octombrie 1956 un organ special pentru domeniul industriei chimice — Comisia permanentă pentru industria chimică. Apreciind în mod deosebit realizările de pînă acum ale industriei chimice din R.D.G., ţările membre ale C.A.E.R. au considerat că este just ca sediul Comisiei permanente să fie la Berlin. Experienţa acumulată pînă în prezent în cursul celor trei ani de activitate a arătat că prin formarea şi funcţionarea Comisiei permanente pentru industria chimică, ţările socialiste şi-au creat un instrument calificat, cu ajutorul căruia pot rezolva toate problemele de cooperare şi specializare. În prezent, circa 15 grupe de specialitate coordonează întregul domeniu al industriei chimice, permiţînd elaborarea planurilor de dezvoltare într-o formă reciproc avantajoasă, stabilirea volumului de livrări reciproce de materii prime şi produse chimice finite, precum şi organizarea cercetării şi proiectării în comun. În momentul de faţă, cînd toate ţările membre ale C.A.E.R. se orientează cu precădere spre dezvoltarea industriei chimice, cele de mai sus prezintă o importanţă deosebită.

Este evident că fără uriașul potențial industrial al Uniunii Sovietice, specializarea și cooperarea internațională nu ar fi posibilă la dimensiunile actuale. Caracterul multilateral al industriei Uniunii Sovietice și rezervele ei aproape nelimitate de materii prime permit ca economia națională a tuturor celorlalte țări socialiste să se completeze în mod favorabil cu structura economică a Uniunii Sovietice. Pentru industria chimică a R.D Germane, prezintă o importanță hotărîtoare livrările de fosfați bruți, pirită, țiței și alte materii prime și produși intermediari din Uniunea Sovietică. În afară de aceasta, industria chimică a R.D.G primește un ajutor prețios prin predarea de documentații tehnice și asistență tehnică din partea specialiștilor sovietici într-o serie de domenii ale producției chimice ca, de exemplu, la fabricarea îngrășămintelor fosfatice, a tetraetilplumbului și a altor produse. De o valoare neprețuită pentru realizarea unui cîștig maxim de timp în proiectare este, în prezent, predarea documentației integrale pentru rafinăria de petrol ce urmează a fi construită, pentru fabricarea fenolului sintetic și pentru alte obiective. R.D. Germană, pe de altă parte, a avut posibilitatea să acorde un ajutor substanțial țărilor prietene în proiectarea și construirea diferitelor instalații, de exemplu a instalațiilor de fibre sintetice și clorură de polivinil.

Ajutorul dat de Uniunea Sovietică la reconstrucția industriei chimice în Republica Democrată Germană nu se manifestă numai prin furnizarea de materii prime și predarea de documentație tehnică. În februarie 1958, a fost încheiată între guvernele R.D. Germane și Uniunii Sovietice o convenție, care prevede acordarea unui credit de 110 milioane ruble pentru dezvoltarea rapidă a producției de mase plastice și fibre sintetice. În cadrul acestei convenții, Uniunea Sovietică livrează materiale prețioase, ca : oțeluri inoxidabile, oțeluri laminate, țevi, laminate de cupru și de aluminiu, aluminiu metalic. Din creditul acordat de Uniunea Sovietică se vor construi instalații pentru fabricarea pulberii de clorură de polivinil, a rășinilor melaminice, a fibrelor poliacrilonitrilice, a *p*-cresidinei și a tiuramului. Acest ajutor frățesc a permis industriei chimice a R.D.G să-și accelereze ritmul dezvoltării peste prevederile planificate inițial pentru anii 1959 și 1960. Restituirea sumei creditate se va face sub formă de livrări a unei părți din producția instalațiilor noi. Prin punerea în funcțiune accelerată a instalațiilor, oamenii muncii din industria chimică a R.D.G. crează toate premisele pentru ca acordul să fie realizat rapid, spre avantajul ambelor părți.

Din aprecierea dezvoltării industriei chimice a R.D.G. în perioada trecută, din considerarea critică a realizărilor obținute și a lipsurilor încă existente, se pot stabili sarcinile pentru anii următori. Astfel, de exemplu, o analiză a gradului de dezvoltare tehnică a întreprinderilor arată că o mare parte a procedeelor utilizate și a instalațiilor datează între 20 și 30 ani. În momentul introducerii lor, tehnologia de fabricație și aparatura corespundeau nivelului celui mai avansat al științei și tehnicii. În prezent se constată că, în comparație cu nivelul cel mai ridicat al tehnicii mondiale și cu posibilitățile tehnice de aplicare a cuceririlor științelor naturii, există vizibile rămîneri în urmă. Acestor rămîneri în urmă ale tehnologiei în cîteva domenii le corespund lipsuri corespunzătoare în ceea ce privește varietatea sortimentului de produse chimice, calitatea acestora, precum și lipsa unei producții industriale pentru unele tipuri de mase plastice și fibre sintetice.

Ținînd cont de nivelul actual și de importanța deosebită pe care o prezintă industria chimică pentru dezvoltarea întregii economii naționale, Congresul al V-lea al Partidului Socialist Unit din Germania, care a avut loc în iulie 1958, a trasat sarcina de a transforma industria chimică în centrul de greutate al dezvoltării industriale în următorii ani. Prin munca colectivă a savanților, economiștilor și activiștilor de stat și cu participarea largă a populației s-a elaborat un program grandios de dezvoltare accelerată a industriei chimice.

Cerințele industriei constructoare de mașini, ale industriei textile, precum și necesarul de bunuri de consum industriale de calitate superioară pentru nevoile populației, plasează chimia substanțelor macromoleculare în centrul dezvoltării viitoare. Oamenii muncii din industria chimică trebuie să aducă o contribuție însemnată la rezolvarea problemei economice principale a R.D.G. și anume, depășirea Germaniei Occidentale pînă în 1961 în ceea ce privește consumul pe cap de locuitor al celor mai importante bunuri de consum industriale. Urmărirea atingerii acestui țel în întrecerea economică cu sistemul capitalist al Germaniei Occidentale demonstrează caracterul pașnic, umanitar, al regimului socialist creat în R.D G , și constituie un pas important pe calea restabilirii unității naționale a Germaniei.

O condiție pentru dezvoltarea considerabilă a producției de mase plastice, elastomeri și fibre sintetice o constituie furnizarea produșilor primari și intermediari necesari. Astfel, de exemplu, vor fi necesare cantități importante de etilenă pentru începerea producției de polietilenă (1965—50 000 t), lărgirea considerabilă a producției de polistiren (1965—20 000 t) și de produse pe bază de oxid de etilenă (glicoli), materii prime pentru detergenți, plastifianți etc. Construcția noii instalații pentru fabricarea fenolului sintetic este condiționată de producția cantităților corespunzătoare de propilenă și benzen. Fabricarea fibrelor poliesterice la combinatul de fibre sintetice în curs de construcție va necesita cantități mari de naftalină, respectiv xileni pentru obținerea produsului intermediar DMT.

Producția industrială a olefinelor și hidrocarburilor aromatice este posibilă din punct de vedere economic, numai dacă există cantitățile necesare de țiței și premisele tehnice pentru crearea unei industrii petrochimice. În prezent se iau toate măsurile pentru ca petrochimia să devină o componentă stabilă a industriei chimice organice de bază a R D.G. Concomitent se prevede dezvoltarea în continuare a chimiei carbidului. Condițiile speciale ale bazei de materii prime a R.D G. starea actuală a energiei și nivelul tehnic ridicat al producției carbidului asigură și în anii următori un loc stabil producției de mase plast ce și produși primari pentru fabricarea fibrelor sintetice pe bază de carbid-acetilenă. Prin realizarea unor indici economici favorabili, se pot obține în mod avantajos o serie de tipuri de mase plastice ca clorura și acetatul de polivinil, pornind de la acetilenă. Astfel, în condițiile speciale ale R.D G , baza viitoare de materii prime pentru chimia macromoleculară va fi formată din ambii componenți — țiței și cărbune, respectiv carbid.

Volumul producției industriale a industriei chimice din R.D.G. va crește pînă în 1965 cu circa 200 % față de nivelul actual. Se vor construi uzine noi, cum ar fi o rafinărie de petrol cu o capacitate inițială de prelucrare de 4 milioane t țiței, un combinat de fibre sintetice, care va produce între altele în 1965 10 000 t de fibre poliesterice, precum și secții noi în marile uzine chimice existente, ca de exemplu la uzinele „Walter Ulbricht"-Leuna și la uzinele chimice Buna. Aceste cîteva spicuiri din marele program de dezvoltare al industriei chimice a R.D.G. arată anvergura și importanța problemelor care stau în fața oamenilor muncii din industria chimică, industria constructoare de mașini și a construcțiilor.

În domeniul cercetărilor trebuie ca, prin muncă concentrată, colaborare coordonată între colectivele de cercetare socialiste și activitate de cercetare comună a savanților din diferite țări, să se efectueze toate lucrările științifice și tehnologice preliminare pentru ca proiectarea și construirea noilor instalații să se realizeze în termenul stabilit. Întreprinderile de utilaj chimic au sarcina de a realiza și a construi agregate moderne de mare productivitate, care să asigure indici tehnologici superiori. Industria construcțiilor trebuie să-și lărgească corespunzător capacitățile, asigurînd prin aplicarea unor metode moderne, industrializate de construcție, executarea investițiilor importante în domeniul construcțiilor. Din programul de dezvoltare a industriei chimice sarcini cuprinzătoare revin industriei prelucrătoare, care trebuie să creeze toate condițiile pentru prelucrarea cantităților crescînde de mase plastice, fibre sintetice etc.

Cea de-a X-a aniversare a proclamării Republicii Democrate Germane constituie pentru oamenii muncii din țara noastră un prilej de trecere în revistă a rezultatelor muncii depuse pînă în prezent. În același timp ea constituie punctul de plecare pentru noi sarcini și pentru concentrarea eforturilor spre țeluri noi, mai înalte. Muncitorii, funcționarii, savanții, inginerii și tehnicienii din industria chimică, trebuie să tragă învățăminte din cei zece ani de construcție socialistă, organizînd lupta pentru realizarea sarcinilor programului de dezvoltare a chimiei.

Chimie anorganică

UTILIZAREA IZOTOPILOR RADIOACTIVI LA STUDIUL UNOR PARAMETRI ÎN FABRICAREA SUPERFOSFATULUI

Dr. G. Ioanid, ing. F. Bunuş şi chim. M. Popescu

În studiul fabricării superfosfatului intervin cîţiva parametri care au o influenţă hotărîtoare asupra calităţii produsului finit.

Aceşti parametri nu pot fi determinaţi cu ajutorul procedeelor chimice obişnuite şi atunci se recurge la folosirea izotopilor radioactivi.

Amintim succint fazele fabricării superfosfatului din fosfaţi naturali (fosforit, apatită) şi acid sulfuric.

1. Dozarea materiei prime.

2. Prepararea pastei în malaxor unde are loc reacţia iniţială între fosfatul natural şi acidul sulfuric.

3. Continuarea reacţiei în cameră (tunel).

4. Depozitare.

Punctul *2* prezintă în special o importanţă deosebită, în cadrul procesului de fabricaţie. În malaxor are loc reacţia între acidul sulfuric şi fosforit sau apatită, astfel :

$$Ca_5(PO_4)_3F + 5H_2SO_4 \rightarrow 3H_3PO_4 + HF + CaSO_4$$

$$Ca_5(PO_4)_3F + 7H_3PO_4 + 5H_2O \rightarrow 5Ca(H_2PO_4)_2H_2O + HF$$

Pentru ca aceste reacţii să decurgă în condiţii optime, în afara unui dozaj bine determinat, este necesară o omogenizare perfectă între faza solidă şi cea lichidă. De asemenea, timpul de retenţie este un factor important. O omogenizare perfectă înseamnă un contact ideal între particula solidă şi acid, ceea ce face ca stratul de $CaSO_4$ format pe suprafaţa granulelor să fie distrus, permiţîndu-se un atac total al granulei. O amestecare insuficientă nu distruge învelişul protector de $CaSO_4$ şi particula nu va fi atacată în interior. Timpul de retenţie depinde de materia primă utilizată. Proiectarea malaxorului se face în funcţie de acest parametru, ca şi de debitul de pastă.

Dacă se admit următoarele notaţii :

V este volumul malaxorului, în m^3;

Q — debitul pastei, în m^3/s,

atunci,

$V = Q \cdot t$, t fiind timpul de retenţie şi

$$t = \frac{V}{Q} = m^3/m^3 \cdot s = \text{secunde}.$$

Un timp de retenţie prea scurt face ca temperatura în malaxor (reactor) să rămînă coborîtă, umiditatea existentă fiind mare diluează acidul fosforic format, reducîndu-i posibilitatea de atac asupra granulei.

Studiul nostru cu izotopi radioactivi se referă la aceşti doi parametri (timp de retenţie şi omogenizare). În industrie, în cazuri similare se utilizează coloranţi. În studiul obţinerii superfosfatului, utilizarea colorantului este imposibilă, datorită pe de o parte faptului că majoritatea coloranţilor se distrug în mediu puternic acid, iar pe de altă parte, pasta are o culoare închisă. Utilizarea izotopilor radioactivi mai prezintă avantajul unei precizii mari.

La alegerea izotopilor radioactivi, trebuie să ţinem seamă de o serie de considerente, şi anume :

1. Să fie cît mai apropiat din punct de vedere fizico-chimic de natura substanţei studiate, pentru o comportare identică.

2. Să aibă un timp de înjumătăţire destul de scurt şi să nu prezinte nocivitate specifică.

3. Avîndu-se în vedere eficacitatea contoarelor G—M este preferabil să se utilizeze, funcţie de posibilităţi, un emiţător β cu E_{max} cît mai mare. Ţinînd seamă de considerentele enumerate mai sus, pentru studiul de faţă s-a ales izotopul activ P^{32} care prezintă toate avantajele amintite, şi anume :

Are un $T_1/_2 = 14{,}2$ *d*, este un emiţător β pur cu un $E_{max} = 1{,}7$ MeV (deci foarte ridicat). A fost utilizat ca H_3PO_4.

Lucrări efectuate la Uzinele „Petre Poni"

S-au făcut două serii de determinări.

1. Prima serie cuprindea determinări de timp de retenţie efectuate în malaxorul existent, de tip Viniţa, de formă paralelipipedică (exterior), căptuşit antiacid interior de aşa manieră încît formează patru compartimente cilindrice verticale, care comunică între ele de-a lungul generatoarei. În fiecare compartiment există un agitator vertical cu paleţi. Pe la un capăt al malaxorului se introduce materia primă, iar pe la celălalt capăt iese pasta printr-un deversor de nivel variabil, cu ajutorul unui şiber. Variaţia şiberului aduce după sine o variaţie în volumul util al malaxorului, influenţînd în acest mod timpul de retenţie. Toate lucrările s-au efectuat cu şiberul la nivel maxim (volum util maxim).

2. A doua serie de lucrări cuprinde determinări de timp de retenţie şi omogenizare efectuate pe acelaşi malaxor, după ce s-au făcut unele modificări, ca urmare a deficienţelor constatate în prima serie de lucrări.

Modul de lucru

a) *Prepararea soluţiilor radioactive.* Izotopul radioactiv P^{32} sub forma de P_2O_5 obţinut în reactorul nuclear s-a adus în soluţie, la balon cotat, ca H_3PO_4. Dizolvarea P_2O_5 s-a făcut în H_3PO_4 pentru a evita ceaţa radioactivă, apoi s-a diluat cu apă. Cantitatea de izotop radioactiv s-a calculat în funcţie de eficacitatea contorului şi avînd în vedere normele de protecţia muncii. S-au introdus 3 mc P^{32} în 10 m^3 material, adică o activitate de 0,3 μc/l, ceea ce dă aproximativ 1 600 imp/min la contorul cu imersie folosit.

b) *Pentru determinarea timpului de retenţie,* soluţia radioactivă s-a introdus într-o singură porţiune o dată cu acidul sulfuric. La intervale regulate de timp se scot probe de pastă la ieşirea din malaxor şi li se măsoară activitatea în imp/min cu ajutorul unui contor de imersie, direct în vasul cu mostre. În unele cazuri, acest lucru este dificil şi se recurge la măsuri în pulberi, cînd se utilizează numărătorul obişnuit cu decade. În primul caz se utilizează un integrator, cînd pentru fiecare determinare se notează mai multe valori la intervale de cîteva secunde, valoarea medie determinîndu-se din planimetrarea curbei — activitate funcţie de timp.

În cazul numărătorului obişnuit se fac mai multe determinări şi se ia valoarea medie. Aceste procedee de măsurare şi calcul au în vedere fenomenul statistic care caracterizează dezintegrarea radioactivă. Pentru determinarea timpului de retenţie se trasează o curbă — activitate funcţie de timpul de luare a mostrelor. Pentru valoarea activităţii se ia media calculată prin procedeul de mai sus. Nu se fac corecţii de fond. Deoarece timpul mort al contorului este 10^{-5} min, corecţia pentru coincidenţă se face numai pentru valori mai mari de 2 000 imp/min.

Omogenizarea. Pentru determinarea omogenizării pastei din malaxor soluţia radioactivă s-a introdus continuu şi cu un debit riguros constant, timp de 7 min. Izotopul radioactiv

s-a introdus în vasul de alimentare cu acid sulfuric, în cantitate suficientă, ținîndu-se seamă de eficacitatea contorului și respectînd regulile de protecție a muncii. S-au luat probe de pastă din minut în minut și li s-a măsurat activitatea.

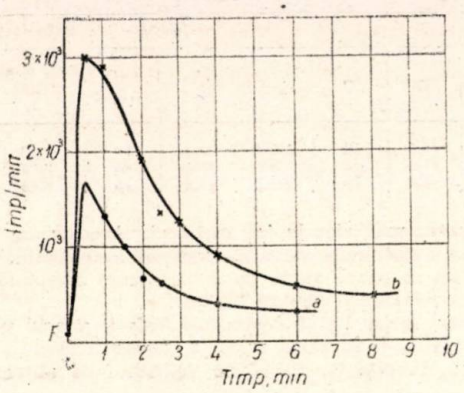


Fig. 1. Determinarea timpurilor de retenție:
a – P^{32} în apă; *b* – P^{32} în acid sulfuric.

Trasînd curba activității (imp/min) funcție de timp, aceasta are forma unei drepte de pantă aproximativ egală cu zero (paralelă cu axa *X*) în cazul unei omogenizări perfecte. Fluctuațiile eventuale de la dreapta ideală (omogenizare perfectă) indică gradul de neomogenizare al pastei, aceasta în cazul menținerii unor debite riguros constante de materie primă.

Determinări efectuate.

1. În prima serie de lucrări s-a determinat timpul de retenție al pastei în malaxor.

S-au efectuat două încercări, una cu o soluție radioactivă în mediu apos și alta cu o soluție radioactivă în mediu de acid sulfuric (acid de retur de la dozare).

Din fig. 1, pe curba *a* se vede că maximul corespunde la un timp de retenție de 30 s. Măsurătorile s-au făcut cu un integrator.

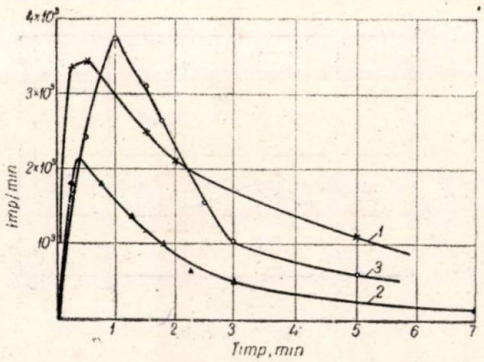


Fig. 2. Determinarea timpurilor de retenție.

Introducerea soluției radioactive în mediul de acid sulfuric s-a făcut pentru a se elimina eventualele surse de erori, care ar proveni din diferența între cele două medii de solubilizare. După cum se vede pe curba *b*, s-a constatat că nu există această diferență și că timpul de retenție este același.

În cursul acestor determinări, parametrii de lucru ca: materie primă, dozare, temperatură și concentrația H_2SO_4, agitare, nivelul șiberului etc. au fost identici. Un timp de retenție de 30 s este mic față de normele prescrise în literatură. Cu ajutorul acestor date s-a căutat să se interpreteze cauzele deficienței respective.

Această deficiență se explică prin formarea unui strat staționar la partea inferioară a malaxorului, care îi micșorează mult volumul util.

2. În a doua serie de încercări efectuate după cîteva modificări făcute instalației, ca urmare a observațiilor de mai sus, s-au studiat:

a) timpul de retenție;

b) omogenizarea.

Modificările aduse malaxorului au fost următoarele:

— schimbarea poziției paletelor de la agitatoare;

— schimbarea sensului de rotație la două agitatoare (din patru).

Datele obținute la determinarea timpului de retenție sînt trecute în fig. 2. În ordonată se trece activitatea măsurată la numărător, iar în abscisă timpul. Numărul de pe curbă corespunde cu numărul curent de pe tabela 1.

Agitatoarele se notează astfel:

Pasta ← 1 2 3 4 ← alimentare

Diagrama din fig. 2 s-a construit prin intermediul măsurătorilor făcute în pulberi cu contor G—M, numărător. Se observă că cel mai bun timp de retenție este reprezentat pe

Fig. 3. Omogenizarea pastei.

curba *3* și este cuprins între 45 și 90 s. După cum se vede din tabela 1, agitarea influențează timpul de retenție. De aici se poate trage concluzia că cea mai bună agitare, care de altfel a și fost introdusă, este aceea în care se variază alternativ sensul agitatoarelor.

Rezultatele privind studiul omogenizării sînt trecute pe diagrama din fig. 3. Deoarece în intervalul scurt de determinare (7 min) dozarea s-a menținut constantă, fluctuațiile curbei sînt datorite unei omogenizări incomplete. S-a făcut un singur studiu de omogenizare pentru cazul timpului optim de retenție.

Lucrări efectuate la Combinatul Chimic „Karl Marx"

Instalația de superfosfat

1. Dozarea materiei prime: *a*) Dozarea fosfatului se face cu ajutorul unui buncăr care are la partea inferioară o masă rotativă (ca în cazul morilor cu bile de la fabricarea cimentului) și un cuțit cu deschidere variabilă. Acest sistem

Tabela 1

Nr. crt.	Fosfat natural utilizat	Acid, °C	Densitate	Debit acid, t/h	$\frac{H_2SO_4}{H_3PO_4}$	Sensul de agitare	Timp de retenție, s	Calitatea superfosfatului: P_2O_5 solubil în apă, %	Calitatea superfosfatului: Acid liber, %
1	Amestec P_2O_5 33,68	68	1,48	8,5	0,54	Același sens	30	15,67	1,94
2	Amestec P_2O_5 33,68	66	1,52	6,8	0,53	Agitator 2 sens invers; agitatoare 1,3,4 același sens	30	15,07	1,94
3	Amestec P_2O_5 34,48	60	1,51	7,75	1,16	Agitatoare 1,3 ace'ași sens; agitatoare 2, 4 sens invers	45 – 90	17,86	2,56

nu funcționează în condiții optime din cauza umidității materialului. *b*) Acidul este pompat de la un rezervor direct în malaxor.

2. Malaxorul este de tip jgheab, orizontal, lungimea lui fiind de 4,25 m. Are două axe cu dinți ce se întrepătrund, al căror sens de rotație este opus. Dinții au o înclinație (pas)

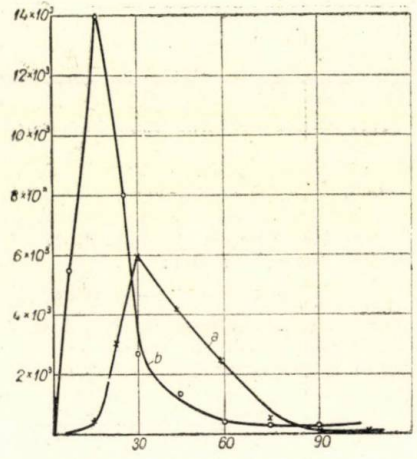


Fig. 4. *a* — apatită ; *b* — fosforit.

care permite avansarea materialului. Materia primă intră pe la un capăt al malaxorului și pasta este evacuată pe la celălalt capăt.

3. Pasta cade printr-un burlan la capătul opus alimentării, într-un tunel, unde se află înșirați o serie de vagoneți pe o linie decovil.

4. Superfosfatul întărit în vagoneți se descarcă în depozit.

Procesul este discontinuu. O șarjă durează circa 20 — 30 min.

Cantitatea de acid este variată funcție de variațiile debitului de fosfat.

Determinări

S-au făcut două serii de încercări :

1) determinarea timpului de retenție ;

2) controlul omogenizării pastei.

S-a stiudiat timpul de retenție atît pentru apatită, cît și pentru fosforit.

Rezultatele obținute sînt trecute în diagrama din fig. 4. Curba pentru apatită este notată cu *a*, iar cea pentru fosforit cu *b*. Se vede că în primul caz, maximul curbei este la 30 s, iar în al doilea caz la 15 s. Probele s-au luat la intervale de 15 s. Pentru o precizie mai mare ar fi fost necesar să se ia probe la intervale sub 15 s, ceea ce practic este imposibil. Timpurile de retenție de mai sus sînt mai mici decît normele prescrise.

Controlul omogenizării pastei

Deoarece procesul de fabricație este discontinuu, existînd un singur rezervor pentru alimentarea cu acid (acid preparat conform normelor) a fost posibilă introducerea soluțiilor radioactive direct în acest rezervor. Înainte de începerea lucrării s-a controlat omogenitatea acidului prin măsurarea activității.

Șarja respectivă de superfosfat s-a preparat cu acest acid radioactivat (0,2 μc/l). S-au luat probe de pastă la ieșirea din malaxor și li s-a determinat radioactivitatea. Rezultatele sînt trecute pe diagramele respective. O serie de încercări s-au făcut pe apatită. S-a avut grijă ca să nu se regleze debitul în timpul fabricării șarjei și ca alimentarea cu materie primă să fie constantă. S-au preparat astfel trei șarje ale căror caracteristici sînt date în tabela 2.

În diagrama din fig. 5 sînt trecute rezultatele obținute pentru cele trei șarje, utilizînd ca materie primă apatita.

În cazul unei omgenizări perfecte și al unei dozări riguros constante, alura curbei trebuie să fie aproape de o dreaptă.

Variațiile existente se datoresc mai curînd unei dozări neuniforme decît unei omogenizări imperfecte, deoarece în cazul unei omogenizări insuficiente, curba ar avea variații

Tabela 2

Nr. crt. tunel	Acid			Apatită		Superfosfat	
	°Bé	°C	imp/min	P_2O_5, %	CaO, %	P_2O_5 so'ubil în apă, %	Acid liber, %
1	49,5	56	1 550	39,6	49	9,23	27,25
2	49,5	56	1 550	39,6	49	6,81	18,81
3	49,5	56	1 550	39,6	49	8,66	24,49

accentuate, mai ales la înc putul ei. Aceasta se observă la șarjele *2* și *3*, unde variațiile sînt mai accentuate. În aceste cazuri, nu se poate vorbi de omogenizare completă. În mod similar s-a lucrat și pentru fosforit.

În cazul șarjei *1* și *3* debitul de fosforit și acid s-au menținut constante. În cazul șarjei *2*, debitul de acid s-a variat continuu, funcție de variațiile debitului de alimentare cu fosfat.

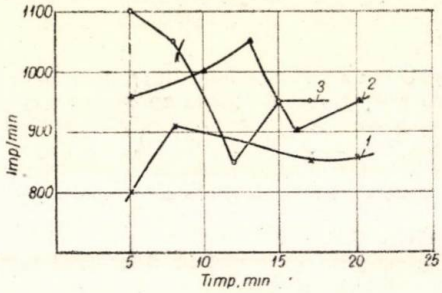


Fig. 5. Apatită.

Acest procedeu, fără un control precis al dozării, nu este indicat deoarece aduce uneori fluctuații în calitatea superfosfatului. Măsurătorile efectuate s-au trecut pe diagrama din fig. 6.

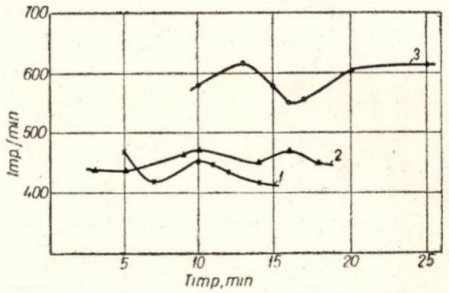


Fig. 6. Fosforit.

Și aici se observă fluctuații ale curbelor care, de asemenea, sînt datorite neconstanței dozării în timp. Aceste fluctuații fiind mai mici, dozarea și omogenizarea sînt mai bune decît în cazul apatitei.

Concluzii

Din datele obținute se constată următoarele :

— Timpul de retenție are o valoare mai mică decît cea prescrisă de literatură. Acesta poate fi mărit, fie lungind malaxorul, fie micșorînd debitul de alimentare.

— În ceea ce privește omogenizarea, se poate face observația că în multe cazuri ea nu este completă.

— Instalația pentru dozarea materiei prime nu funcționează în condiții optime. Acest lucru are repercusiuni asupra calității superfosfatului.

În viitor se vor urmări pe această cale, cu ajutorul izotopilor radioactivi, atît instalațiile de mai sus, cît și altele, în scopul obținerii de parametri optimi de funcționare.

OBȚINEREA SULFATULUI DE SODIU ȘI A SĂRURILOR DE MAGNEZIU PRIN VALORIFICAREA COMPLEXĂ A GHIPSULUI, DOLOMITEI ȘI A SĂRII GEME

Ing. Georgeta Budici ing. Elisabeta Șerban și ing. Valeria Ionescu

COMUNICAREA I

Lucrări de laborator

Principiul metodei și aprecieri asupra materiilor prime folosite

Sulfatul de sodiu este un produs foarte necesar pentru economia națională, avînd multiple utilizări în diferite ramuri ale industriei, cum sînt : industria textilă, fabricarea sulfurii de sodiu, industria detergenților, industria celulozei etc.

Avînd în vedere că în țara noastră nu există rezerve naturale de sulfat de sodiu, devine necesară obținerea acestui produs din materii prime existente în țară. S-a recurs astfel, în primul rînd, la ghipsul care se găsește în cantități mari la noi și este nevalorificat. Prin lucrările de laborator efectuate s-a pus la punct procesul tehnologic prin care se valorifică zăcămintele de ghips, sare și dolomită brută, cu obținerea a două produse foarte valoroase : sulfatul de sodiu și oxidul de magneziu.

Principiul metodei pe baza căreia s-au desfășurat lucrările de laborator constă din următoarele :

— Carbonatarea unui amestec de lapte de dolomită, ghips și saramură, conform reacției :

$$CaSO_4 \cdot 2H_2O + Ca(OH)_2 \cdot Mg(OH)_2 + 2\ NaCl + 2CO_2 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow Na_2SO_4 + MgCl_2 + 2CaCO_3 + 4H_2O.$$

— După îndepărtarea carbonatului de calciu, soluția de sulfat de sodiu și clorură de magneziu se concentrează, apoi se răcește la 0°C pentru cristalizarea sulfatului de sodiu decahidrat.

— În urma separării sulfatului de sodiu decahidrat (circa 80 %), soluția de clorură de magneziu se purifică de sulfatul de sodiu rămas, prin precipitarea sulfatului cu clorură de calciu. Sulfatul de calciu precipitat se recirculă.

— Din soluția de clorură de magneziu purificată se valorifică magneziul, fie sub formă de clorură de magneziu (prin concentrarea soluțiilor), fie sub formă de hidroxid de magneziu (prin precipitarea $MgCl_2$ cu lapte de dolomită), conform reacției :

$$MgCl_2 + Ca(OH)_2 \cdot Mg(OH)_2 \longrightarrow 2Mg\ (OH)_2 + CaCl_2$$

Hidroxidul de magneziu separat de soluția reziduală este spălat, pentru îndepărtarea completă a clorurii de calciu, care impurifică produsul finit, apoi hidroxidul de magneziu este calcinat la oxid de magneziu.

Ca materii prime s-au utilizat :

— dolomită cu compoziția : SiO_2 — 0,72 % ; Fe_2O_3 — 0,25 % ; Al_2O_3 — 0,17 % ; CaO — 30,56 % ; MgO — 21,32 % ; P.C. 47,4 % ;

— ghips cu un conținut de 97,2 % $CaSO_4 \cdot 2H_2O$; SiO_2 — — 1,84 % ; R_2O_3 — 0,96 % ;

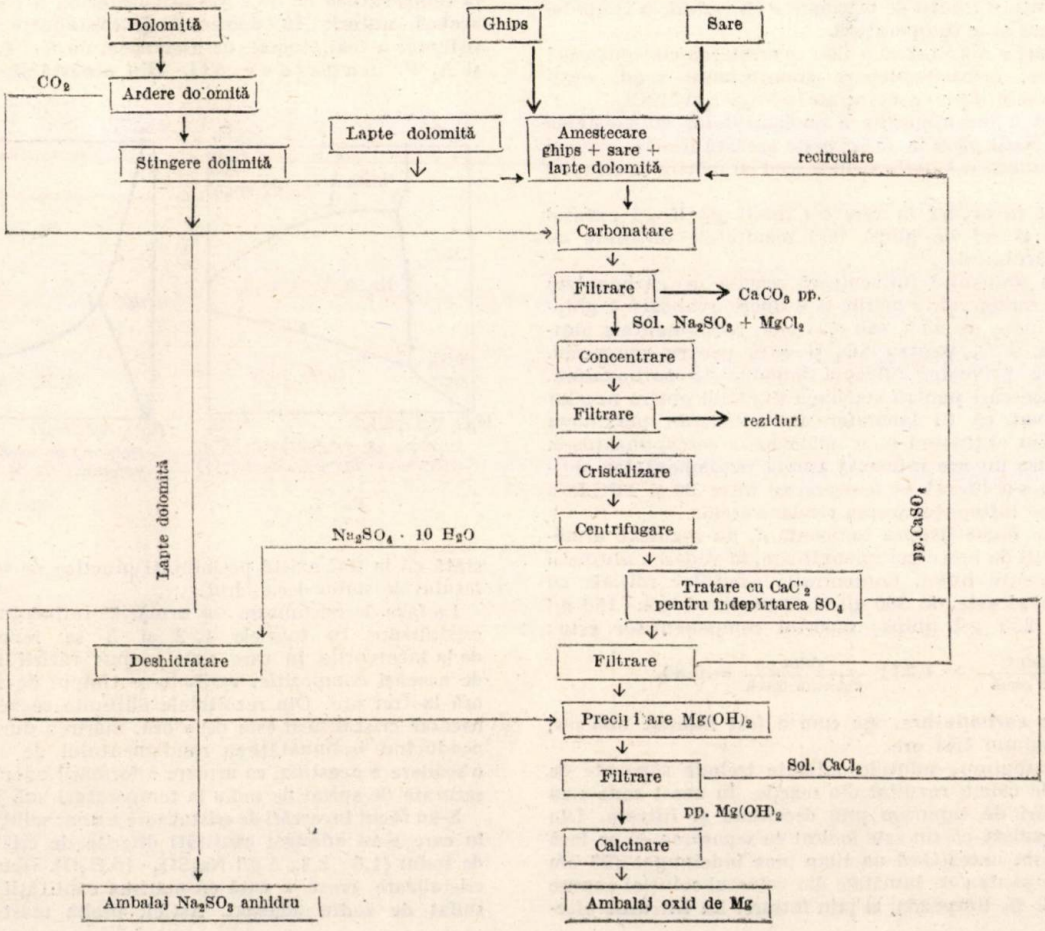
— sare gemă cu un conținut de 97,3 % NaCl ; 0,85 % $CaSo_4$; 0,68 % insolubil în apă ; 1,12 % umiditate și 0,01 % $MgCl_2$.

S-a mai utilizat și sare evaporată cu un conținut de 99,3 % NaCl și 0,6 % $CaSO_4$.

Fluxul tehnologic

Arătăm mai jos fluxul tehnologic al procesului de fabricație a sulfatului de sodiu și a oxidului de magneziu, după acest procedeu.

Fluxul tehnologic al procesului de fabricație



Astfel se vede că rezultă următoarele operații:

— Arderea dolomitei la 1 100°C timp de 2 ore, urmată de hidratarea ei la 90°C. După dozarea materiilor prime are loc carbonatarea în coloana de carbonatare cu gaz CO_2 de 40%, cînd se produce reacția de formare a sulfatului de sodiu și a clorurii de magneziu. Carbonatul de calciu se filtrează, iar soluțiile de sulfat de sodiu și clorură de magneziu se concentrează cu arzătorul scufundat, pentru a se putea apoi separa ușor prin răcire cristale de $Na_2SO_4.10H_2O$.

— Rezidurile care se depun în timpul concentrării se separă.

— Soluția concentrată clară se supune cristalizării timp de o oră la 0°C, cristalele de sulfat de sodiu decahidrat se separă pe centrifugă, iar mai departe are loc anhidrizarea sulfatului decahidrat cu ajutorul arzătorului scufundat.

— După separarea cristalelor, soluția obținută se tratează cu soluție de 80 g/l $CaCl_2$ pentru precipitarea sulfatului de calciu care se separă prin filtrare și se reintroduce în circuit.

— Urmează precipitarea hidroxidului de magneziu prin tratarea soluției de clorură de magneziu cu lapte de dolomită.

— Hidroxidul de magneziu se filtrează, apoi este trimis la uscare și calcinare, iar soluția de clorură de calciu se recirculă.

Descrierea fazelor de fabricație cu exemplificarea rezultatelor obținute

În lucrările de laborator s-a urmărit studierea fazelor principale ale fluxului tehnologic pentru precizarea condițiilor celor mai indicate de lucru.

Carbonatarea, filtrarea și concentrarea soluțiilor conținînd Na_2SO_4 și $MgCl_2$

În încercările de carbonatare efectuate în laborator a suspensiilor de ghips, dolomită și clorură de sodiu s-a urmărit obținerea unui randament maxim de transformare a $CaSO_4$ din ghips și Mg $(OH)_2$ din dolomită, în Na_2SO_4 și $MgCl_2$. Pentru aceasta s-a studiat influența concentrației componenților ce intrau în reacție, a adaosului în exces a unuia sau doi componenți, a fineții de măcinare a ghipsului, a timpului de carbonatare și a temperaturii.

Din încercări a rezultat că o dată cu creșterea concentrației componenților, randamentele de transformare scad, obținîndu-se însă soluții mai concentrate în Na_2SO_4 și $MgCl_2$.

Se observă o îmbunătățire a randamentelor cu creșterea excesului de NaCl pînă la 15%; peste această limită, excesul nu mai influențează. Randamentele scad cu mărirea excesului de dolomită.

S-au făcut încercări în care s-a mărit pe lîngă excesul de dolomită și cel de ghips, însă rezultatele obținute au fost nesatisfăcătoare.

Granulația ghipsului influențează reacția de carbonatare obținîndu-se randamente mărite la o finețe avansată a ghipsului. La o finețe de 95% sub 0,25 mm, randamentele obținute sînt de 93% pentru SO_4 și 96% pentru magneziu.

În ceea ce privește influența timpului de carbonatare, s-au făcut încercări pentru stabilirea timpului optim necesar și s-a observat că în laborator sînt suficiente maximum trei ore pentru obținerea unor randamente corespunzătoare.

Temperatura nu are influență asupra randamentelor obținute; astfel, s-a lucrat la temperaturi între 30 și 90°C fără să reiasă vreo influență asupra randamentelor.

Din studiul făcut asupra carbonatării, au rezultat următoarele condiții de lucru corespunzătoare, în vederea obținerii unor randamente bune. Concentrația soluțiilor inițiale cu care se lucrează este de 300 g/l NaCl la saramură, 150 g/l dolomită și 250 g/l ghips; raportul componenților este:

$$\frac{\text{ghips}}{\text{sare gemă}} = 1{,}23\,; \quad \frac{\text{ghips}}{\text{dolomită brută}} = 0{,}89.$$

Timpul de carbonatare, așa cum a fost indicat mai sus, este de maximum trei ore.

După carbonatare, soluțiile obținute trebuie separate de carbonatul de calciu rezultat din reacție. În acest sens s-au făcut încercări de separare prin decantare și filtrare. Din acestea a rezultat că nu este indicat ca separarea să se facă prin decantare, necesitînd un timp prea îndelungat (23 ore sînt necesare pentru ca jumătate din volumul soluției supuse decantării să fie limpezit), ci prin filtrare. La filtrările efectuate pe pîlnii Büchner cu un vid de 300—310 mm col Hg, viteza de filtrare a fost de 1,33 g soluție/cm²/min.

Soluțiile obținute la carbonatare au fost concentrate astfel ca să se realizeze un conținut în SO_4 de circa două ori mai mare față de cel inițial.

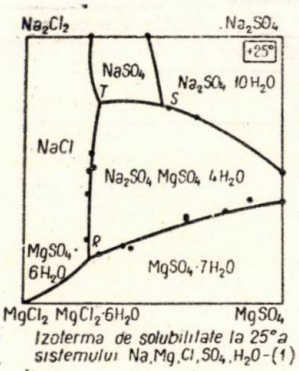
În timpul concentrării s-a observat că se depune un reziduu care devine mai mare pe măsură ce concentrarea este dusă la o densitate mai ridicată a soluției.

Soluțiile carbonatate la cald la temperatura de 75—85°C depun o cantitate neglijabilă de săruri în timpul evaporării și anume SO_4 1,35—1,36% și magneziu 0,1% față de SO_4 și Mg total din soluția introdusă la evaporare, la o densitate a soluției concentrate de 1,250—1,258. De aici a apărut necesitatea ca operația de carbonatare să se facă la cald, pentru a se evita formarea bicarbonaților de magneziu, care se depun în timpul evaporării.

Cristalizarea sulfatului de sodiu din soluția concentrată, conținînd SO_4 — Cl — Mg — Na

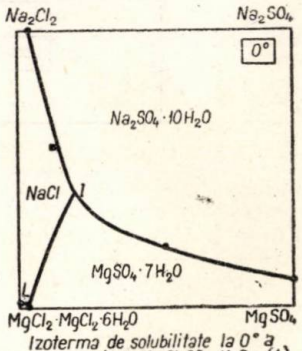
Sistemul de solubilități $SO_4 - Cl - Mg - Na - H_2O$. Acest sistem $Na_2Cl_2 + MgSO_4 \rightleftarrows MgCl_2 + Na_2SO_4$ a fost studiat în special prin metoda izotermică la temperaturi în intervalul de la 150°C pînă la — 30°C. Studiul acestui sistem pentru temperaturi ridicate are importanță în procesul de evaporare a unor soluții naturale de săruri, cu obținerea de clorură de magneziu ca produs finit. Astfel, la uzina Sax din U.R.S.S. se obține $MgCl_2$ prin prelucrarea acestor soluții naturale la 165°C. N. S. Kurnacov și N. A. Opîtina au efectuat cercetări multiple asupra acestui sistem de săruri, la temperatura de 25°C. În diagrama 1 se redă izoterma de solubilitate a sistemului $Na - Mg - Cl - SO_4 - H_2O$ la 25°C, după autorii citați. Din această diagramă se constată că la temperatura de 25°C are loc cristalizarea simultană a mai multor săruri, iar separarea sulfatului de sodiu curat nu este practic posibilă.

În diagrama 2 se redă izoterma de solubilitate a sistemului la temperatura de 0°C. Această izotermă a fost studiată de aceiași autori. În domeniul de cristalizare a mirabilitei, sistemul a fost studiat, de asemenea, de V. T. Ilinschi și A. F. Sagaidacinii. Din această diagramă se constată că la 0°C există posibilități practice de separare a sulfatului de sodiu decahidrat.



Izoterma de solubilitate la 25°a sistemului Na,Mg,Cl,SO4,H2O-(1)

Fig. 1.



Izoterma de solubilitate la 0° a sistemului Na,Mg,Cl,SO4,H2O -(1)

Fig. 2.

La faza de cristalizare s-a urmărit influența timpului de cristalizare. În tabelele 1, 2 și 3 se redau rezultatele de la încercările în care s-au suspus răcirii la 0°C soluții de aceeași compoziție, variindu-se timpul de răcire de la o oră la trei ore. Din rezultatele obținute se vede că timpul necesar cristalizării este de o oră, mărirea duratei de răcire neaducînd imbunătățirea randamentului de cristalizare, ci o scădere a acestuia, ca urmare a formării unor soluții suprasaturate de sulfat de sodiu la temperaturi sub 0°C.

S-au făcut încercări de cristalizare a unor soluții concentrate în care s-au adăugat cantități diferite de cristale de sulfat de sodiu (1,6; 3,3; 5 g/l $Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$). Randamentele de cristalizare cresc o dată cu mărirea cantității cristalelor de sulfat de sodiu adăugat. Astfel, proba martor cristalizată

ără adaos de cristale a arătat un randament de 69,4 %, care a crescut în cazul adaosului de 5 g/l $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, la 76,14 %.

S-au făcut încercări de tratare a soluției mume cu o soluție de clorură de calciu, variindu-se excesul de $CaCl_2$ față de ionul SO_4 din soluția mumă și menționîndu-se același timp de reacție, și anume 1,5 ore — timpul minim necesar stabilit prin încercări fiind de 30 min. S-a utilizat o soluție de $CaCl_2$ cu un conținut de 29 g/l Ca și 51,3 g/l Cl.

Tabela 1

TIMP DE CRISTALIZARE 1 ORĂ LA 0°C

Intrat			Rezultat după cristalizare									
460 cm³ sol. conc. d^{20} = 1,246			Cristale 160 g			350 cm³ sol. mumă d^{20} = 1,185			Total rezultat		Pierderi	
Comp., g/l	Total, g	Din total intrat, %	Comp., %	Total g	Din total intrat, %	Comp., g/l	Total, g	Din total intrat, %	Total, g	Din total intrat, %	Total, g	Din total intrat, %
Ca 0,44	0,21	100	urme	—	—	0,44	0,15	71,6	0,15	71,6	0,06	28,4
Mg 30,39	13,9	100	0,54	0,8	5,8	38,45	13,1	94,2	13,9	100	—	—
SO_4 113,28	52,1	100	26,93	43,1	82,7	25,71	9,0	17,3	52,1	100	—	—
Cl 109,28	50,4	100	1,48	2,36	4,7	137,28	48,02	95,27	50,38	99,97	0,02	0,03

Randament de cristalizare 82,7 %

Tabela 2

TIMP DE CRISTALIZARE 2 ORE LA 0°C

460 cm³ sol. conc. d^{20} = 1,246			Cristale 139 g			350 cm³ sol. mumă d^{20} = 1,192			Total rezultat		Pierderi	
Ca 0,44	0,21	100	0,15	0,2	95,0	urme	—	—	0,2	95,0	0,01	5,0
Mg 30,39	13,9	100	0,26	0,36	2,4	37,53	13,1	94,2	13,46	99,6	0,44	0,4
SO_4 113,28	52,1	100	26,59	36,8	70,6	43,70	15,3	29,4	52,1	100,	—	—
Cl 109,28	50,4	100	1,73	2,5	5,0	134,04	47,1	93,4	49,6	98,4	0,8	1,6

Randament de cristalizare 70,6 %

Tabela 3

TIMP DE CRISTALIZARE 3 ore LA 0°C

Intrat			Rezultat după cristalizare									
490 cm³ sol. conc. d^{20} = 1,246			Cristale 133 g			400 cm³ sol. mumă d^{20} = 1,195			Total rezultat		Pierderi	
Comp. g/l	Total g	Din total intrat, %	Comp., %	Total g	Din total intrat, %	Comp g/l	Total g	Din total intrat, %	Total, g	Din total intrat %	Total g	Din total intrat %
Ca 0,44	0,21	100	urme	—	—	0,22	0,08	30,8	0,08	38,0	0,13	62,0
Mg 30,37	14,9	100	0,52	0,6	4,1	36,08	14,3	95,9	14,9	100,0	—	—
SO_4 113,28	55,5	100	25,60	34,10	61,4	50,61	20,24	36,5	54,3	97,9	1,16	2,1
Cl 109,28	53,6	100	1,75	2,3	4,3	128,9	51,3	95,7	53,6	100,0	—	—

Randament de cristalizare = 61,4 %

Cristalele obținute au un conținut în impurități de Mg și Cl în cristale de 0,25 — 0,50 % Mg și 1,4 — 1,7 % Cl. Calitatea cristalelor s-a îmbunătățit prin spălarea lor pe filtru cu o soluție saturată de sulfat de sodiu. Soluția de spălare reprezintă a 10-a parte din volumul soluției ce se cristalizează. În acest caz, impuritățile se reduc la 0,34 % Cl și 0,1 % Mg.

O separare a cristalelor pe centrifugă a dus la obținerea unor cristale de calitate mai bună, comparativ cu cele obținute pe filtru Büchner. S-au obținut cristale de sulfat de sodiu decahidrat cu 0,89 % Cl și 0,27 % Mg fără spălare, iar după spălare s-a obținut o calitate asemănătoare celei obținute pe pîlnie Büchner cu spălare, adică cristale cu 0,1 % Mg și 0,3 % Cl.

Purificarea leșiei mume obținute după cristalizare și precipitarea hidroxidului de magneziu cu lapte de dolomită

După cristalizarea sulfatului de sodiu decahidrat din soluția concentrată și după separarea cristalelor, rămîne o soluție mumă cu un conținut în magneziu variind între 35 și 40 g/l și cu un conținut în SO_4 între 25 și 50 g/l. Îndepărtarea ionului SO_4 s-a făcut prin tratarea soluției mume cu o soluție de clorură de calciu și prin filtrarea precipitatului de sulfat de calciu rezultat conform reacției:

$$Na_2SO_4 + CaCl_2 \longrightarrow CaSO_4 + 2NaCl.$$

Din tabela 4, în care se redau rezultatele obținute, se observă că ionul SO_4 s-a îndepărtat, în general, în proporție de 80 % și că gradul de precipitare al $CaSO_4$ a crescut puțin cu excesul de $CaCl_2$.

Tabela 4

TRATAREA SOLUȚIEI MUME CU SOLUȚIE DE $CaCl_2$ PENTRU ÎNDEPĂRTAREA IONULUI SO_4

Nr. încercării	1	2	3	4
Timp de reacție, h	1,5	1,5	1,5	1,5
Cantitatea de $CaCl_2$ utilizată, g/l	stoechiometric	5% exces	10% exces	15% exces
Conținut SO_4 inițial, g/l	42,6	44,19	44,19	44,19
Conținut SO_4 final, g/l	5,75	5,4	5,0	4,3
Total SO_4 inițial, g	21,3	22,1	22,1	22,1
Total SO_4 final, g	4,5	4,3	4,2	3,8
Total SO_4 îndepărtat, g	16,8	17,8	17,9	18,3
SO_4 îndepărtat, în %	79,0	80,6	81,0	82,7

La precipitarea hidroxidului de magneziu din soluția din care s-a îndepărtat ionul SO_4 s-a lucrat atît cu cantitatea

stoechiometrică de lapte de dolomită față de magneziul existent în soluția tratată, cît și cu o cantitate mai mică, și anume 95%, față de magneziul din soluția tratată. S-a variat timpul de precipitare de la 1 oră la 2,5 ore.

Precipitatul de $Mg(OH)_2$ s-a spălat cu o cantitate de 1 000 cm^3 apă, ceea ce reprezintă o cantitate de 25 ori mai mare față de MgO rezultat. S-a utilizat lapte de dolomită cu un conținut de 40 g/l Ca și 20 g/l Mg.

Calitatea oxidului de magneziu obținut în diverse condiții se redă în tabela 5.

Tabela 5

PRECIPITAREA HIDROXIDULUI DE MAGNEZIU

Nr. încercării	1	2	3	4
Timp de precipitare, h	2,5	2,0	1,5	1,0
Dolomită adăugată, %	stoechiometric	95	95	95
Apă de spălare, cm^3	1 000	1 000	1 000	1 000
	Calitatea oxidului de magneziu obținut			
MgO %,	93,0	94,2	96,8	96,3
CaO %	3,3	2,38	1,34	2,0
SO_3 %	3,0	2,84	1,01	0,96
Cl %	0,7	0,56	0,96	0,69

După cum reiese din tabela 5, cea mai bună calitate de oxid de magneziu s-a obținut în cazul încercării nr. 3.

Aprecieri tehnico-economice

Lucrările de laborator redate stabilesc fazele principale ale unei metode noi pentru obținerea sulfatului de sodiu și a sărurilor de magneziu, prin valorificarea complexă a ghipsului, dolomitei și a sării geme.

Fazele procesului tehnologic stabilit sînt ușor de realizat și urmărit. Utilajele se pot realiza ușor în țară, avînd în vedere că sînt comune altor faze similare, curente în industria chimică anorganică.

Din încercările de laborator pentru stabilirea procesului tehnologic de obținere a sulfatului de sodiu din ghips, dolomită și sare gemă, a reieșit posibilitatea transformării ghipsului în sulfat de sodiu și în același timp a recuperării clorurii de magneziu sub formă de oxid de magneziu cu randamente convenabile pentru ambele produse.

Ținînd seamă de compoziția materiilor prime, de excesul de reactanți cu care se va lucra, de randamentele de reacție ale fiecărei faze și de pierderile inerente, rezultă următoarele consumuri specifice de materii prime, de gaz natural necesar la faza de concentrare și la deshidratarea sulfatului decahidrat, precum și de combustibil necesar pentru arderea dolomitei.

Pentru o tonă sulfat de sodiu anhidru produs finit sînt necesare :

1,68 t ghips ;
1,32 t sare gemă ;
112 m^3 gaz natural pentru faza de deshidratare,

iar pentru o tonă de MgO, sînt necesare :

6,42 t dolomită brută ;
1 370 m^3 gaz natural pentru concentrarea soluțiilor ;
0,58 t cocs.

Consumurile specifice de materii prime s-au repartizat pentru sulfat de sodiu și oxid de magneziu, în felul arătat mai sus, deoarece în final SO_4 din ghips și sodiu din sare se regăsesc în sulfatul de sodiu, iar magneziul din dolomită se regăsește în oxidul de magneziu.

Pe baza lucrărilor de laborator redate în prezenta comunicare s-a realizat o instalație pilot la o uzină de produse sodice.

EVAPORAREA CU ARZĂTOR SCUFUNDAT ȘI APLICAREA EI ÎN INDUSTRIA ANORGANICĂ

COMUNICAREA a II-a

EVAPORAREA SARAMURILOR DE NaCl ȘI A LEȘIILOR DE CROMAT DE SODIU ȘI CARBONAT DE SODIU

Ing. P. Potop, ing. N. Popescu și chim. Gr. Maniu

Arzătoarele scufundate, ca utilaj nou introdus în tehnica evaporărilor, prezintă numeroase avantaje, care au creat posibilități multiple de utilizare în diferite ramuri ale industriei, precum s-a arătat în articolul anterior. Prin încărcările calorice foarte mari ale camerelor de ardere ce se ridică la peste 44 000 kcal/l, at și volumului mic al cuvei de evaporare, precum și construcția relativ simplă a focarului ce lucrează scufundat în soluția de evaporat, a permis răspîndirea lui cu o mare viteză în cursul ultimilor 24 de ani. Pe de altă parte, randamentele termice ridicate, care se realizează în special în procedeele de evaporare a soluțiilor corosive, au prezentat un alt mare avantaj, deoarece s-au micșorat prețurile de cost ale operației de evaporare corespunzătoare. Agitarea puternică produsă de gazele de ardere ce se realizează în cuva de evaporare a creat posibilități bune pentru evaporarea soluțiilor ce depun cristale sau chiar la prelucrarea unor barbotine, fără pericolul de depunere a crustelor.

1. Considerații teoretice asupra evaporării cu arzător scufundat

La evaporarea prin contactul direct dintre gazele de ardere și soluție are o mare importanță modul cum se face schimbul de căldură de la gaze la soluție. Prin metode optice s-a studiat modul cum decurge fierberea pe diverse suprafețe de încălzire. Din fotografiile care s-au obținut, s-a stabilit că pot să ia naștere patru tipuri de bule de gaz la trecerea prin lichid.

În cazul trecerii în soluție a unei cantități mici de căldură (sub 10 000 kcal/m^2/h) se formează în soluție bule uniforme, de formă sferică sau de clopot. Tulbureala din soluție este mică, iar bulele ce se ridică formează puține coloane de vapori din care cauză agitarea soluției este slabă.

O agitare puternică se constată în cazul transmiterii unei cantități de căldură mai mare de 15 000 kcal/m^2/h, cînd tulburarea soluției este mai accentuată. În acest caz s-au observat apariții de bule mari însoțite de bule mici, precum și două tipuri de bule multiple formate prin modificarea în diverse forme a celor două tipuri de bule arătate.

Efectul de agitare, precum și forma bulelor, sînt determinante în transferul de căldură ce se realizează la fierberea soluțiilor prin barbotaj de gaze, iar diferența de temperatură dintre suprafața de încălzire (respectiv bulele de gaze) și lichidul ce fierbe nu determină efectul de agitare și nu influențează coeficientul de transfer de căldură.

Agitarea este puternică datorită volumului mare de gaze trecut prin soluție sub formă de bule, care mărește considerabil suprafața de transfer, stabilindu-se astfel un contact intim între gaze și lichid. S-a apreciat că volumul de 100 litri gaze introdus în lichid la circa 1 m adîncime, dezvoltă bule cu suprafață de contact de 22 800 m^2.

Bulele de gaze de ardere ce trec prin lichid se saturează cu vapori de apă, cedînd soluției căldura lor utilă. Presiunea totală din bule este suma presiunilor parțiale ale gazelor de ardere și vaporilor de apă. Capacitatea de evaporare a gazelor

de ardere, respectiv cantitatea de apă pierdută de gaze, depinde în întregime de presiunea de vapori a apei la temperatura soluției, deoarece s-a constatat că, în general, gazele de ardere părăsesc soluția cu o temperatură foarte apropiată de a soluției (cu 2—3 grade mai mare). Energia necesară pentru trecerea unei molecule de apă în vapori, învingînd rezistența stratului superficial de lichid, are valoarea:

$$E_1 = \int_0^{\sigma} F \, d_s$$

în care:

F este forța unei molecule;
σ — grosimea stratului.

Energia necesară traversării stratului de lichid crește și cu cantitatea $E_2 = p\ (V_g - V_l)$ ce reprezintă energia necesară destinderii moleculei de lichid la trecerea în vapori la presiunea parțială p.

Deoarece în cazul evaporării prin ardere scufundată se formează un număr considerabil de bule de gaze de ardere, care micșorează simțitor grosimea stratului de lichid ce trebuie învins, se micșorează și energia E_1 necesară trecerii în vapori a lichidului. Proporțional se va micșora și cantitatea de căldură necesară, corespunzătoare energiei E_1 și anume $Q = G\,C_p\,\Delta t$; cum masa moleculei G și căldura specifică C_p sînt constante, rezultă că se va micșora Δt, respectiv temperatura la care se face evaporarea, deoarece temperatura inițială este de asemenea constantă.

În tabela 1 se arată distribuția căldurii totale realizată la încălzirea apei cu arzător scufundat, la diferite temperaturi.

Se observă că la 49°C nu se evaporă apă, deoarece o parte din vaporii proveniți din arderea combustibilului condensează în soluție pentru că gazele de ardere sînt saturate în vapori de apă.

Tabela 1

DISTRIBUȚIA CĂLDURII TOTALE ELIBERATĂ DE COMBUSTIBIL LA EVAPORAREA CU ARZĂTOR SCUFUNDAT, LA DIFERITE TEMPERATURI

Utilizarea căldurii \ Temperatura	49°C	71°C	89°C
Căldura luată de gazele de ardere uscate	1,0	1,7	2,0
Căldura luată de vaporii de apă produși prin ardere	6,0	10,9	11,2
Căldura preluată de apa evaporată	—	10,9	86,8
Căldura utilizată la încălzirea apei	93,0	76,5	—

La 71°C vaporii de apă proveniți din ardere nu saturează complet gazele care sînt nevoite să preia din soluție o cantitate de apă sub formă de vapori. Din cantitatea totală de căldură eliberată de combustibil numai circa 11% este utilizată pentru evaporarea apei. La temperatura de fierbere a apei (93°C) căldura luată de soluție pentru încălzire devine nulă și aproape 87% din totalul căldurii se utilizează pentru evaporarea apei. Datorită acestui fenomen, randamentul de utilizare a căldurii față de puterea calorifică inferioară a combustibilului poate să depășească 100% în cazul încălzirilor sub 59°C, întrucît o parte din apa rezultată din combustie, atingînd punctul de rouă, cedează căldura lor de condesare.

În diagrama din fig. 1 se reprezintă grafic curba utilizării căldurii cedate de combustibil în cazul arderii scufundate în funcție de temperatura băii. Partea superioară a diagramei reprezintă căldura utilizată pentru evaporare, care este maximă la temperatura de fierbere a apei.

Pentru a se reduce cît mai mult posibil dimensiunile camerei de ardere este necesar să se asigure în ea o ardere a combustibilului deosebit de intensă. Pentru aceasta, gazul și aerul se pot amesteca în prealabil într-o cameră de amestec (în special la arderea H_2 și a combustibililor lichizi) sau direct în camera de ardere. Amestecul de gaze combustibile trebuie să intre în cameră cu o viteză mai mare decît viteza de propagare a flacării.

În lucrările executate s-au utilizat viteze în duze pentru CH_4 de peste 30 m/s, obținîndu-se o ardere intensă în care s-a preîntîmpinat efectul de propagare înapoi a frontului de ardere. Aerul necesar arderii s-a introdus cu viteze de la 40—100 m/s, stabilindu-se o gamă de flăcări cu atît mai scurte, cu cît viteza de ardere a fost mai mare, aceasta fiind asigurată de amestecarea perfectă a gazului natural și a aerului.

După cum s-a arătat, forma duzelor condiționează anumite vibrații directe sau rezonante ale arderii care se propagă

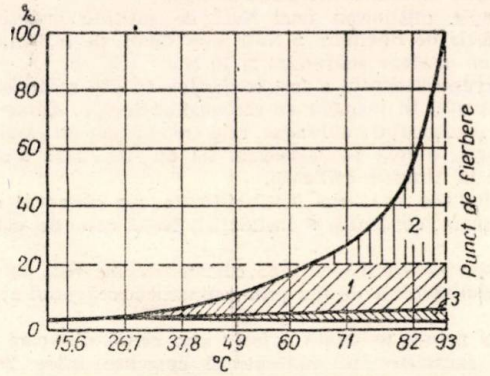


Fig. 1. Căldura utilizată pentru încălzirea apei.

cu viteza sunetului și care apar sub forma unor vibrații caracteristice arderii la viteze mari în spații închise.

În arzătoarele realizate de ICECHIM s-a măsurat această vibrație caracteristică, care are o frecvență joasă, de circa 40 Hz (care poate varia cu lungimea tubului sonor-camera de ardere) și care se separă cu ușurință de vibrațiile produse la trecerea aerului și a gazului prin duze și care sînt mai mari de 100 Hz. Aceasta a stat la baza creării principiului de automatizare a controlului arderii scufundate printr-o aparatură electronică în curs de realizare care comandă automat un aprinzător electric și care permite blocarea automată a gazului.

În general, arzătoarele scufundate se pretează la o automatizare de cel mai înalt grad.

Printre dispozitivele realizate în acest scop remarcăm:

— indicatoare de nivel ce comandă automat oprirea gazului în cazul scăderii nivelului din cuva evaporatorului sub o anumită limită;

— dispozitive speciale de alarmă concomitente cu stingerea flăcării;

— termocuple ce închid automat gazul cînd temperatura gazului de ardere depășește limita admisibilă;

— dispozitive de menținerea automată a raportului aer-gaz pentru ardere și care permit a se lucra la diferite încărcări calorice ale camerei de ardere;

— reglări automate ale procesului de ardere în funcție de anumiți parametri ai procesului (debit de alimentare, concentrația soluției etc.).

2. Utilizarea arzătorului scufundat la obținerea clorurii de sodiu cristalizată

Necesitatea obținerii unei cloruri de sodiu cristalizate, folosind ca materie primă sarea impură sau deșeurile de NaCl, au ridicat mereu probleme atît în ceea ce privește prețul de revenire, cît și calitatea produsului.

Clorura de sodiu se obține în evaporatoare cu efect multiplu și circulație forțată sau, mai simplu, în tăvi de evaporare, metodă utilizată și în țara noastră.

Prima metodă utilizată curent în străinătate necesită oțeluri speciale, rezistente la coroziunea NaCl, realizînd însă o clorură de sodiu de bună calitate și cu o granulație uniformă.

A doua metodă, pe lîngă dezavantajele unui randament termic scăzut, dă și un produs de calitate inferioară, atît prin conținutul de fier din instalație, cît și prin granulația neuniformă. Pentru a mări randamentul termic și pentru a obține NaCl de calitate superioară, este necesar ca saramura să fie purificată de $CaSO_4$, care formează cruste.

Evaporarea saramurilor de NaCl cu arzător scufundat prezintă avantaje față de celelalte sisteme prin:

— randamentul termic ridicat;

— posibilitatea de utilizare a saramurilor impurificate cu $CaSO_4$ fără pericolul de a se depune cruste;

— utilizarea unei aparaturi simple care se poate confecționa din fier;

— nu sînt necesare instalații de abur;

— permite obținerea unei NaCl de calitate superioară.

Încercările de obținere a NaCl s-au făcut pe o instalație pilot cu un arzător scufundat la 10 N m^3 CH_4/h.

Cuva evaporatorului a fost confecționată din material OL fiind căptușită în interior cu cărămizi antiacide. Camera de ardere a arzătorului scufundat, care are contact cu saramura de evaporat, a fost confecționată tot din OL, fără a suferi coroziuni în timpul utilizării.

Urmărindu-se culoarea NaCl obținute, s-a observat că la o funcționare continuă a instalației, NaCl este de culoare albă.

La o funcționare discontinuă, culoarea devine roz, datorită oxidării conductelor de fier prin contactul cu oxigenul atmosferic.

Materia primă utilizată a fost: sare gemă din care s-au preparat saramuri cu concentrații cuprinse între 230 și 310 g/l. Arderea scufundată în cazul evaporării acestor saramuri de NaCl a prezentat unele particularități. Lucrîndu-se cu un debit de 6N m^3 CH_4/h și aerul corespunzător stoechiometric, s-a observat formarea unei pelicule de NaCl topite la 60 mm de la partea inferioară a camerei de ardere, cu aspectul unei membrane. Variindu-se condițiile de ardere, s-a constatat că formarea crustei este influențată de viteza gazelor la ieșirea din camera de ardere. Prin schimbarea formei camerei de ardere și a diametrului părții inferioare, de la 38 — 140 mm, ultimul fiind egal cu diametrul secțiunii părții cilindrice a camerei de ardere, s-a constatat că o formă cilindrică și un diametru de 140 mm contribuie la înlăturarea crustelor. O influență pozitivă a avut înlocuirea ultimului inel de șamotă al camerei de ardere cu un inel metalic, care a înlăturat și posibilitatea distrugerii ultimului inel datorită șocurilor termice.

Încercările au dovedit că la înlăturarea crustelor a contribuit mărirea debitului de gaz natural. Aceasta se datorește, pe de o parte, creșterii vitezei în duze a CH_4 și a aerului, care au permis un amestec intim al CH_4 și al aerului, rezultînd o ardere cu flacără scurtă; în același timp, debitul de gaze arse a crescut, mărindu-se viteza gazelor la ieșirea din camera de ardere, secțiunea rămînînd constantă.

Creșterea vitezelor în duză a contribuit și la mărirea stabilității flăcării în regimul de ardere scufundată. În general, la raportul viteză aer/viteză gaz > 1,5 s-a obținut o ardere „liniștită", uniformă.

Temperatura în camera de ardere a fost între 1 100 și 1 300°C, măsurată cu pirometrul optic; temperatura soluție' a variat în funcție de concentrația saramurii din cuvă.

Debitul de CH_4 a fost în medie de 10—12 N m^3CH_4/h cu o putere calorifică de 8 500 kcal/h.

ficare de $CaSO_4$ a saramurii înainte de tăvile de evaporare pentru a se evita formarea crustelor și a se mări randamentul termic.

Deoarece în prima etapă a lucrărilor, cînd s-a utilizat o saramură concentrată cu 310 g NaCl/l, s-au obținut cristale de NaCl foarte mici (sub 0,1 mm), s-a urmărit variația mărimii cristalelor obținute, lucrîndu-se cu saramură de diferite concentrații. Temperatura soluțiilor în timpul evaporării a variat în funcție de concentrația saramurii, după cum se poate urmări în fig. 2.

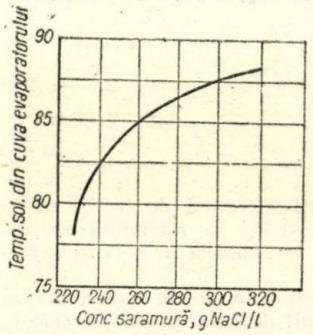


Fig. 2.

La fiecare șarjă s-au executat analizele granulometrice de clorură de sodiu depusă la diverse temperaturi de evaporare

În funcție de concentrația saramurii s-a constatat o creștere slabă a mărimii cristalelor depuse, pe măsură ce scade concentrația saramurii pînă la 250 g/l, aceasta putînd determina micșorarea numărului de germeni de cristalizare pe unitatea de volum.

Variația procentului de cristale de 0,1—0,4 mm, cu concentrația saramurii utilizate la evaporare este redată în tabela 2.

Tabela 2

Concentrația saramurii introduse la evaporare	NaCl, g/l	310	275	270	250	230
Granulația NaCl între 0,1 și 0,4 mm	%	53	59,2	57	61,7	66,1

Mărimea maximă a cristalelor a variat între 0,4 și 1,2 mm

S-a constatat că, prin mărirea timpului de evaporare a saramurii crește procentul fracțiunii 0,1 — 0,4 mm și chiar mai mari, cum se poate observa și din diagramele din fig. 3 și 4 pentru concentrațiile saramurii de 230 și 275 g NaCl/l.

Reprezentînd grafic variația procentului de cristale de 0,1 — 0,4 mm în funcție de timp și concentrație, rezultă diagrama din fig. 5, de unde se observă că la un timp scurt de evaporare, utilizîndu-se saramuri concentrate, se obține un procent ridicat de cristale cu fracțiunea medie (0,1—0,4 mm), iar la un timp de evaporare prelungit, sarmurile diluate au un efect pozitiv.

Forma cristalelor obținute se poate urmări în fig. 6 și 7, unde sînt reprezentate cristale din aceeași șarjă, obținute la concentrarea sarmurilor cu 250 g NaCl/l.

Pe lîngă rare cristale mari, cubice, ce prezintă mici concrescențe laterale, apar cristale mici, neuniforme și cristale

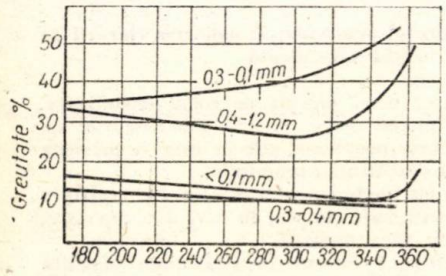


Fig. 3.

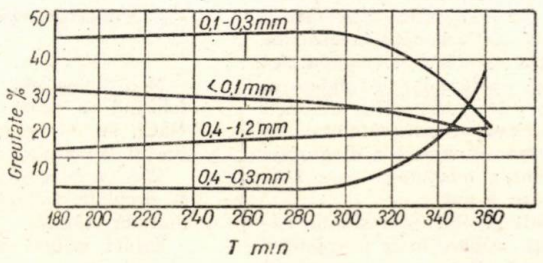


Fig. 4.

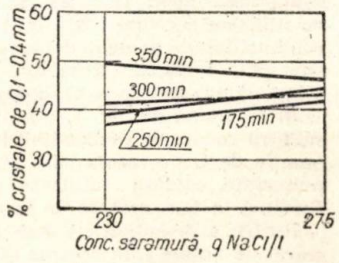


Fig. 5.

Raportul gaz/aer a fost în general sub cel stoechiometric, lucrîndu-se cu un mic exces de aer, care a fost verificat prin analiza gazelor de ardere la ieșirea din cuva evaporatorului.

La evaporarea saramurilor de NaCl, avînd în vedere că nu se pot produce cruste, deoarece nu există suprafețe încălzitoare, saramura nu a fost purificată. Actualmente, în instalația de obținere NaCl cristalizată, s-a introdus faza de purificare cu concrescențe, ceea ce dovedește existența unui număr mare de germeni, precum și existența unei viteze mari de creștere a cristalelor, care însă nu este uniformă în toată masa soluției. Aceasta se datorește unei agitați neuniforme în cuva de evaporare. În lucrările viitoare s-a prevăzut modificarea formei cuvei de evaporare pentru a îmbunătăți agitarea în cuvă.

În general, soluțiile diluate de NaCl micșorează numărul de cristale mici prin dizolvarea lor în timpul agitării, favorizînd creșterea cristalelor mai mari. Din această cauză se observă apariția cristalelor mari.

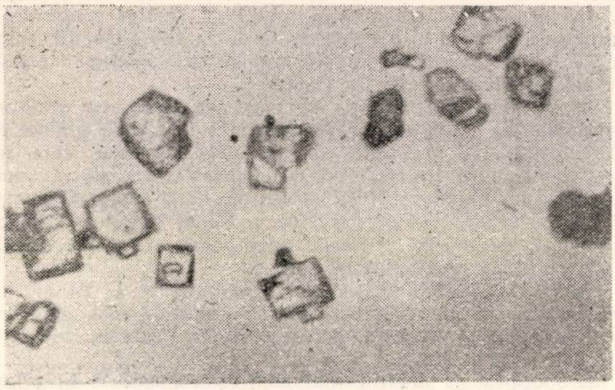


Fig. 6.

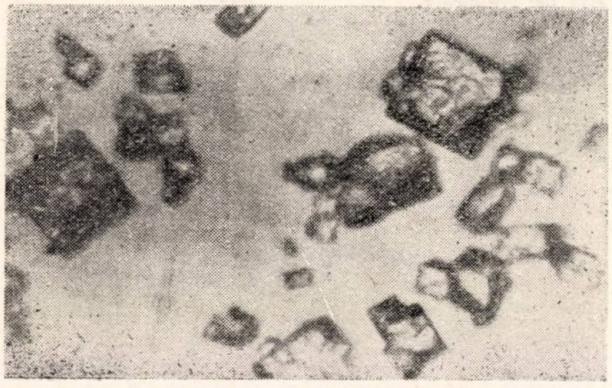


Fig. 7.

Urmărindu-se bilanțul de materiale în cazul evaporării saramurilor pentru obținerea cristalelor de clorură de sodiu, s-a constatat că randamentul de cristalizare a variat între 85 și 92% față de NaCl introdus.

Pierderile prin antrenare au fost de 5 — 15% în funcție de debitul de gaze de ardere, datorită volumului mic al domei separatoare de picături, deoarece raportul gaz/lichid a crescut uneori la valori de peste 1 000/1. Bilanțul termic realizat este redat în fig. 8.

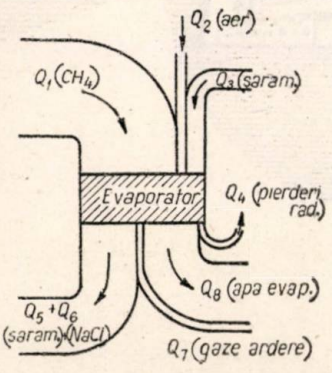


Fig. 8.

Randamentul de utilizare a căldurii pentru evaporarea apei din saramură a variat între 65 și 75%, deoarece o parte din căldură s-a utilizat pentru încălzirea saramurii alimentate de la 20 la 93°C, din cauza lipsei preîncălzitorului. Randamentul termic de utilizare a căldurii față de puterea calorifică inferioară a combustibilului a variat între 90 și 93%, pierderile prin radiație fiind de circa 7 — 8%. La obținerea NaCl cristalizate prin evaporarea cu arzătorul scufundat în faza pilot, s-au realizat următoarele consumuri specifice pentru o tonă NaCl solidă:

253 N m^3 CH_4
1,1 t NaCl brut,
570 kW energie electrică,
3,8 kg ulei,
10 m^3 apă.

Trebuie menționat că s-a lucrat cu o suflantă tip Egger cu paleți, care are un consum de energie electrică la m^3 aer insuflat (0,093 kW/m^3/h), și are caracasa răcită cu apă. În instalațiile industriale se utilizează suflante tip Rootz cu pișcoți care au un consum de energie de 0,01 kWh/m^3 aer/h. În cazul nostru, consumul de energie se reduce de peste 9 ori, eliminîndu-se și consumul de apă pentru răcirea suflantei și de ulei.

Prețul de cost ce se poate calcula la evaporarea cu arzător scufundat pentru obținerea NaCl cristalizate este de circa 120 lei/t, în cazul utilizării sării brute și 68 lei/t în cazul utilizării saramurii saturate cu NaCl, extrase prin sonde. Prețul de cost a fost stabilit numai pe baza consumurilor specifice de materii prime și auxiliare.

3. Evaporarea soluțiilor de cromat de sodiu

La fabricarea bicromatului de sodiu are o mare importanță evaporarea soluțiilor de cromat de sodiu de la 10—12°Bé la 40°Be și ulterior concentrarea soluțiilor de bicromat de sodiu. Deoarece în timpul evaporării pe țevile evaporatorului se depun cruste destul de groase de sulfat de calciu și carbonați, randamentul la evaporare scade simțitor, micșorîndu-se și capacitatea de evaporare a soluției, ce atrage după sine micșorarea producției cauzate și de desele opriri pentru curățirea evaporatoarelor. În această situație, evaporarea cu arzător scufundat, datorită avantajelor arătate, permite evaporarea soluțiilor de cromat de sodiu la randamente termice ridicate și fără pericolul depunerii de cruste. În special, în faza de evaporare a soluțiilor de bicromat nu mai există pericolul înfundării țevilor evaporatorului cu sulfat de sodiu și nu mai există pericolul de coroziune.

În încercările executate în instalația pilot de la Uzinele ICECHIM, s-au folosit soluții de cromat de sodiu cu concentrația de 85 g Na_2CrO_4/l cu densitatea 1,091, care au fost concentrate prin alimentare continuă, pînă la 426 g Na_2CrO_4/l, din care prin răcire cristalizează $Na_2CrO_4 \cdot 10H_2O$. Temperatura soluției în timpul evaporării a variat înntre 87 și 90°C și, în funcție de concentrația soluției, randamentul termic obținut a fost între 93 și 95,8%.

Urmărind bilanțul de materiale, s-au constatat pierderi prin antrenare de 5,7% Na_2CrO_4, care se pot micșora și chiar elimina prin mărirea domei de separare a picăturilor.

În timpul evaporării soluției de cromat de sodiu, nu s-au observat coroziuni ale camerei de ardere construită din OL și nici nu s-au constatat descompuneri ale cromatului de sodiu prin contactul cu gazele de ardere fierbinți.

Evaporarea s-a făcut în bune condiții fără a se produce defecțiuni de ordin tehnologic.

Consumurile specifice realizate în acest pilot la evaporarea soluțiilor de cromat de sodiu diluate de la 85 g la 426 g Na_2CrO_4/l raportată la 1 t soluție concentrată au fost de:

232 N m^3 CH_4,
444 kWh energie electrică,
5,8 t apă.

După cum s-a arătat anterior, consumul de energie electrică se poate micșora de peste 9 ori prin schimbarea tipului de suflantă, în care caz consumul specific de energie electrică poate fi de 0,050 kWh/kg soluție concentrată de cromat de sodiu; calculînd prețul de cost al evaporării, găsim: 250 lei/t sau 60 lei/t în cazul utilizării suflantelor cu pișcoți.

Capacitatea de evaporare a arzătorului scufundat în cazul concentrării soluțiilor de cromat de sodiu este de 13 kg apă/m^3 CH_4 cu o putere calorifică de 8 500 kcal/m^3. În cazul utilizării arzătorului scufundat cu un debit orar de 10 m^3/h se pot evapora 120—140 kg apă/l.

4. Concentrarea soluțiilor de carbonat de sodiu

Pentru efectuarea acestei evaporări, s-a utilizat instalația cu arzător scufundat de la uzinele ICECHIM. S-a urmărit modul de evaporare cu arzător scufundat, pierderile de carbonat de sodiu în timpul concentrării, formarea crustelor și a înfundării ștuțurilor de evacuare, stabilind parametrii de funcționare continuă a instalației.

Alimentarea se face continuu în cuva de evaporare, cu o soluție de 180 g/l Na_2CO_3. Evacuarea soluției concentrate cu 340 g Na_2CO_3/l se face continuu printr-un preaplin într-un vas rezervor de soluție concentrată, fără dificultăți de înfundare a ștuțurilor sau conductelor. Debitul de alimentare variază între 90 și 110 l/h, în funcție de debitul de CH_4 întrebuințat (în medie 8 m³/h), capacitatea de evaporare fiind de circa 10 kg apă/h. S-a lucrat la început discontinuu pentru a urmări variația concentrației soluției în timpul evaporării.

Bilanțul de materiale arată că pierderile de soluție prin antrenare cu gazele de ardere nu depășesc 10% dacă se utilizează o adîncime medie de scufundare.

Randamentul termic obținut la concentrația soluțiilor de Na_2CO_3 este de 95 — 96%. În tot timpul evaporării s-a întrebuințat un raport aer/CH_4 de 10,6. Nu s-a observat formarea crustelor, deoarece concentrația soluției este sub limita de saturație. În timpul concentrărilor, deși s-a utilizat o cameră de ardere din tablă de oțel-carbon, nu s-au ivit probleme de coroziune.

Consumurile specifice pentru obținerea unei t soluție concentrată cu 340 g Na_2CO_3/l sînt:

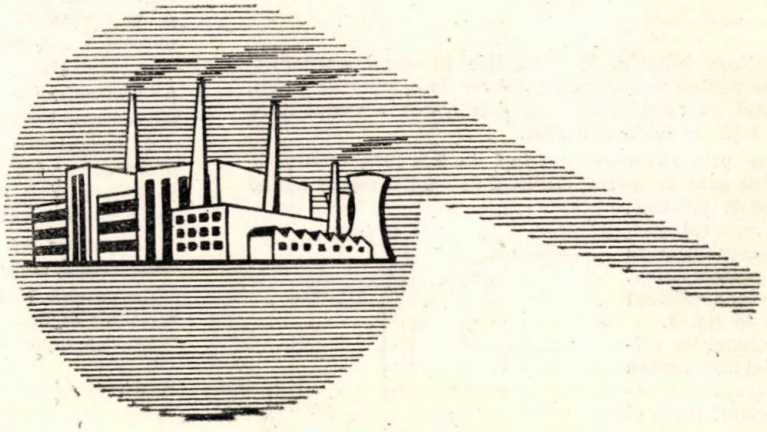
70,4 N m³ CH_4.
148 kWh (sau 16,5 kWh cu suflantă cu piețoți).
0,900 kg u ei.
4,8 m³ apă.

În cazul evaporării acestor soluții cu arzător scufundat, prețul de revenire la o concentrare de la 180—340 g/l este de 95 lei/t soluție concentrată sau 20 lei/t soluție în cazul utilizării suflantelor de tip Rootz.

Evaporarea soluțiilor de carbonat de sodiu cu arzător scufundat se poate aplica la recuperarea apelor de spălare a hidroxidului de aluminiu din industria aluminei, care se pot reintroduce în circuitul de fabricație la dizolvarea clincherului aluminos. Prin modul de funcționare al arzătorului scufundat, aluminatul de sodiu ce există în aceste soluții nu deranjează procesul de evaporare, fiind precipitat prin acțiunea bioxidului de carbon.

Pentru aprecierea avantajelor economice ce le va aduce această recuperare, este suficient să amintim că o tonă de soluție concentrată conținînd 340 kg Na_2CO_3, poate reveni la un preț de circa 100 lei/t.

Evaporările cu arzător scufundat experimentate în pilot dovedesc posibilitatea introducerii lor în domeniile respective din industria anorganică. Arzătorul scufundat utilizat în aceste domenii crează posibilități de evaporare cu o aparatură simplă și permite mărirea capacităților de producție la operația de evaporare.



EFICIENȚA CÎTORVA PESTICIDE INDIGENE

(NOTĂ PRELIMINARĂ)

Rodica Drimuș, Maria Iacob, C. Ciocan, Lucia Simionescu și I. Calnegru

Pierderile provocate de diferiți paraziți vegetali și dăunători animali plantelor cultivate sînt enorme. La acestea vin să se adauge și pierderile cauzate de buruieni, încît totalizînd pagubele provocate de factorii enumerați mai sus, acestea ating în medie 50%, în unele cazuri culturile calamitate putînd fi compromise total.

Metodele agrotehnice și biologice de combaterea acestor dăunători sînt insuficiente; de aici s-a născut necesitatea studierii substanțelor chimice pentru combaterea lor. Protecția chimică a plantelor cuprinde următoarele categorii de substanțe: insecticide, acaricide, fungicide, ierbicide și raticide, cunoscute sub numele generic de pesticide.

În țară la noi, s-au sintetizat la Institutul de Cercetări Chimice (ICECHIM), pînă în prezent, un număr mare din aceste substanțe, unele dintre ele fiind aplicate și în practică. Dar, în domeniul aplicării chimiei în agricultură, se cere un mare sortiment de substanțe chimice pentru a înlătura adaptarea paraziților tratați mai mulți ani la rînd cu unul și același produs.

Prezenta comunicare formează obiectul încercării eficacității cîtorva pesticide, care au fost sintetizate în laboratoarele ICECHIM, reprezentînd rezultatele preliminare ale unui singur an de experimentare. Rezultatele definitive vor putea fi date după încheierea ciclului de 3 ani cerut de tehnica experimentală consacrată.

Pesticidele încercate de noi cuprind o mare parte din categoriile de produse enumerate mai sus și au fost experimentate în cele mai variate ramuri ale agriculturii ca: pomicultură, viticultură, legumicultură și agricultură propriu-zisă.

A. INSECTICIDE

Produsul Forotox (*Dipterex*) esterul dimetilic al acidului tricloroxietilfosfonic s-a dovedit un bun insecticid din seria organofosforicilor.

Unterstenhöfer (1957) determină constantele biologice ale acestui preparat la 67 insecte dăunătoare din agricultură, pomicultură, viticultură și legumicultură.

În legătură cu acțiunea selectivă a acestui preparat, autorul arată că s-au obținut rezultate cu eficiență ridicată împotriva dăunătorilor care atacă rapița în floare, nepericlitînd viața albinelor.

În Germania, cercetările farmacologice și toxicologice ale lui Du Bois și Schulemann au dovedit o nouă proprietate a acestui preparat și anume că el este netoxic pentru animale cu sînge cald.

Produsul fiind sintetizat în laboratoarele ICECHIM în cursul anului 1957, a fost încercat în combaterea cîtorva dăunători mai reprezentativi, în condițiile climatice specifice țării noastre.

Experiențele s-au desfășurat în 3 etape: laborator, seră și cîmp.

Cele de laborator au avut drept scop urmărirea unor proprietăți de toxicitate legate direct de reacția indivizilor testați în contact cu preparatul.

În cele de seră și de cîmp s-a urmărit determinarea eficienței preparatelor și condițiile de combatere în următoarele direcții: eficacitatea și mortalitatea (E_1) la *Tetranichus*, *Aphis* și *Quadraspidiotus* și eficacitatea de atac (E_2) la *Hoplocampa*.

Experiențe de laborator

Testele din cadrul acestui grup de experiențe s-au executat cu cele două produse *Forotox* 25% — pur și tehnic — în următoarele concentrații: 0,01%; 0,025%; 0,05%; 0,075% și 0,1% pe insectele *Musca domestica*, *Calandra oryzae*, *Drosophila melanogaster* și *Bombyx Mori*. Produsele au dovedit o eficacitate variată în funcție de concentrație și de insecta atacată.

Experiențe din seră și cîmp

1. *Metodica determinării eficacității insecticidului*

O dată ce s-au stabilit proprietățile toxice ale insecticidului în condiții de laborator, preparatul s-a încercat în a doua și a treia fază experimentală și anume în condiții de seră și cîmp.

Criteriile după care s-a estimat eficacitatea tratamentelor (determinată prin coeficientul de eficiență) au fost următoarele:

a) Mortalitatea insectei (E_1).
b) Gradul de atac al plantei (E_2).
c) Producția plantelor (E_3).

Determinarea s-a făcut prin calcul cu ajutorul unor relații care permit folosirea unei variante martor sau unei variante tratate.

Relația generală de calcul este:

$$E_{(1,2,3,)} = \left(1 - \frac{a_2}{N - M_2}\right) 100.$$

Pentru testele cu *Tetranichus*, *Aphidae*, *Quadraspidiotus*, a existat posibilitatea de a se calcula valoarea E_1, iar pentru testul *Hoplocampa minuta* *) s-a folosit coeficientul E_2.

Valorile coeficienților de eficacitate sînt supuse la erori care, dacă nu sînt luate în considerare, pot afecta precizia și exactitatea determinării.

Eroarea mijlocie a mediei s-a calculat pentru fiecare termen component al valorii E după relația:

$$m_{(n)} = \pm \frac{v^2}{n\,(n-1)}.$$

Valoarea absolută a eficacității:

$$E = (N - M_2) - a_2.$$

Eroarea valorii E este mE și s-a determinat după relația:

$$mE = \pm \sqrt{m_{a_2}^2 + m^2\,(N - M_2)}.$$

Plecînd astfel de la eroarea valorii a_2 și $(N - M_2)$ s-a stabilit eroarea absolută mE.

2. *Determinarea eficacității după criteriul mortalității*

a) *Experiențe cu Tetranychus urticae Hoch* (*păianjenul roșu*). În aceste experiențe s-au încercat ambele preparate în doze de 0,1% și 0,15%, avînd 5 variante (tabela 1).

Experiențele au fost montate în seră pe plante de *Phaseolus vulgaris* infestate cu paianjenul roșu.

Momentul aplicării a fost dat de densitatea numerică de adulți găsiți pe plante. Fiecare variantă a avut cîte trei repetiții, socotindu-se cîte o plantă în ghiveci la o repetiție.

Observațiile au fost luate pentru toate variantele după 24 ore de la tratament, numărul de indivizi adulți luați în analiză fiind $N = 100$ pentru fiecare repetiție.

Rezultatele testului sînt reprezentate în tabela 1.

*) Coeficientul E_3 nu s-a putut calcula, deoarece condițiile climatice — secetă îndelungată urmată de ploi abundente — au provocat o cădere fiziologică a fructelor, care a determinat o producție neuniformă.

Se constată din analiza datelor că, la dozele întrebuințate, eficacitatea preparatelor a fost ridicată (peste 86%).

Concluzia care reiese deci din această experiență este aceea că preparatul *Forotox* poate avea o întrebuințare largă în combaterea păianjenului roșu, al cărui potențial de dăunare

Tabela 1

REZULTATELE EXPERIENȚELOR ÎN SERĂ. ÎNCERCĂRI PE *TETRANYCHUS*

Nr. crt.	Varianta	$a_2 \pm m_1$	$(N-M_2) \pm m_2$	$E \pm mE$	$E_1 = \left(1 - \frac{a_2}{N - M_2}\right) 100$
1	*Forotox* tehnic 25% conc. 0,10%	12,66±5,81	96,66±0,88	72,23±5,87	86,91
2	*Forotox* tehnic 25% conc. 0,15%	12,34±2,18	96,66±0,88	84,32±2,36	87,23
3	*Forotox* pur 25% conc. 0,1%	11,66±3,37	96,66±0,88	85,00±3,49	87,94
4	*Forotox* pur 25% conc. 0,15%	2,34±0,33	96,66±0,88	94,32±0,94	97,58
5	Martor netratat	96,66±0,88			
	Încercări pe *Aphidee*				
1	*Forotox* pur 25% conc. 0,1%	7,66±1,85	85,00±1,82	77,34±2,70	90,99
2	*Forotox* pur 25%	2,34±0,73	85,00±0,75	82,66±1,34	97,25
3	Martor netratat	85,00±1,82			

Tabela 2

VARIAȚIA COEFICIENTULUI DE EFICACITATE (E_2) LA VARIANTELE ÎNTREBUINȚATE ÎN TESTELE CU *HOPLOCAMPA* 195[illegible]

Nr. crt.	Varianta	$a_2 \pm m_1$	$(N-M_2) \pm m$	$E \pm mE$	$E_2 = \left(1 - \frac{a_2}{N - M_2}\right) 100$
1	*Forotox* tehnic 25% conc. 0,05%	23,33±3,60	32,66±2,90	9,33±4,56	28,57
2	*Forotox* tehnic 25% conc. 0,1%	16,66±1,15	32,66±2,90	16,66±3,12	51,01
3	*Forotox* pur 25% conc. 0,05%	15,33±2,40	32,66±2,90	17,33±3,77	32,07
4	*Forotox* pur 25% conc. 0,1%	11,33±0,66	32,66±2,90	21,33±2,98	65,31
5	*Ekatox* 20% conc. 0,15%	2,66±1,76	32,66±2,90	30,00±3,40	91,86
6	Martor netratat	32,66±2,90			

este din ce în ce mai ridicat, la multe culturi tehnice și hortivi icole din țara noastră.

b) Experiențe cu Aphis sp. În acest test s-a folosit numai preparatul *Forotox* pur în dozele de 0,10% și 0,15%. Experiențele s-au executat în seră pe plante de *Acheranthus bicolor*. Fiecare variantă a fost montată în 3 repetiții, socotindu-se cîte o plantă în ghiveci la o repetiție.

Observațiile au fost făcute după 24 de ore de la efectuarea tratamentelor, fiind luați în considerare cîte 100 indivizi apteri pentru fiecare repetiție.

Rezultatele sînt arătate în tabela 1.

Din datele obținute reiese că, în ambele concentrații, preparatul a avut o eficacitate ridicată ($E_1 > 90$).

Deși preparatul este în primul an de cercetare, credem că va putea fi folosit în combaterea acestui grup de dăunători.

3. *Determinarea eficacității după criteriul gradului de atac al plantelor din varianta tratată.*

Experiența cu Hoplocampa minuta (Christ). (Viespea neagră a prunilor). Încercările cu produsele *Forotox* la această insectă s-au făcut în livada de pruni a stațiunii Institutului de cercetări hortiviticol Istrița. Pentru experimentare s-a folosit specia d'Agen.

S-au încercat ambele produse *Forotox*, fiecare în două concentrații ($d = 0,05\%$ și $0,10\%$). Pentru compararea eficacității a existat și o variantă standard tratată cu produsul din import *Ekatox* 20% ($d = 0,15\%$). Fiecare variantă a fost executată în trei repetiții ($R = 1$ pom), iar numărul fructelor luate în analiză a fost de $N = 200$ pentru fiecare repetiție.

Observațiile au fost făcute la 10 zile după efectuarea tratamentelor.

Rezultatele experiențelor sînt prezentate în tabela 2.

Prima concluzie care reiese din examinarea acestor date este aceea că eficacitatea produselor *Forotox* este mai scăzută decît aceea a produsului de import *Ekatox* 20%, care a avut un coeficient de eficacitate E_2 de 91,86%.

De asemenea, există o diferență apreciabilă între efectul celor două preparate experimentate comparativ: la doza de 0,05% produsul pur a dat o eficacitate de 53,07%, în timp ce la aceeași doză s-a obținut pentru produsul tehnic numai 51,01.

Rezultatele obținute anul acesta ne îndreptățesc să credem că mărirea dozei la preparatul *Forotox* pur ar putea mări în același timp și eficacitatea pentru acest test.

Eficacitatea ridicată a preparatului *Forotox* în combaterea unui mare număr de dăunători, nevătămarea plantelor în tratamete, aderența pe care o prezintă substanța pe organele plantei, proprietatea biologică selectivă, precum și lipsa de nocivitate față de om și animale cu sînge cald, sînt proprietăți care vor determina întrebuințarea pe scară cît mai largă a produsului *Forotox* în combaterea dăunătorilor în agricultură.

B. ACARICIDE

Produsul Otracid (Ovotran), pe baza esterului *p*-clor-fenil *p*-clorbenzen sulfonat, a fost încercat în vederea determinării acțiunii sale acaricide și ovicide pentru prima dată în anul 1949. Determinarea în mod sistematic a proprietătilor acestui acaricid a fost efectuată între anii 1951 și 1954. În multiplele încercări de combatere a tetranichidelor, s-a dovedit a fi atît un bun acaricid, cît și un bun ovicid. Produsul a fost sintetizat în laboratoarele ICECHIM în cursul anului 1958 și a fost experimentat în combaterea păianjenului roșu în stadiu de adult și ou.

Experiențele s-au efectuat în seră, folosindu-se ca material de încercare plante de *Phaseolus vulgaris*, crescute în ghivece și infestate artificial cu păianjenul roșu. S-a lucrat cu cinci variante inclusiv martorul, fiecare variantă în cîte trei repetiții. Tratamentul s-a aplicat o singură dată sub formă de emulsie, folosindu-se microstropitorul manual cu o capacitate de 250 cm³.

La 24 și 48 ore după tratament s-au făcut observațiile necesare urmărindu-se efectul produsului atît asupra adulților, cît și asupra stadiului de ouă.

După cum rezultă și din graficul 1, cele mai bune rezultate în combaterea păianjenului roșu în stadiu de adult s-au obținut cu produsul *Otracid* în concentrație de 0,6%. Mortalitatea a fost de 97% în comparație cu martorul netratat care a avut o mortalitate naturală de 5,42%.

Produsul s-a mai dovedit și un bun ovicid, după cum rezultă din graficul 2; în concentrația de 0,6% a cauzat o distrugere a ouălor de 93% față de 9% la martor.

Dubla proprietate a acestui produs de acaricid și ovicid va îndreptăți, pe bună dreptate, înlocuirea altor produse care nu posedă decît una dintre proprietățile de mai sus. Faptul că prezintă și proprietatea ovicidă este de mare importanță în combaterea acestui acarian, deoarece el prezintă 9—10 generații pe an.

În afară de aceasta, produsul mai prezintă avantajul că el necesită numai 1—2 tratamente, spre deosebire de produsele folosite pînă în prezent care necesită 3—4 tratamente.

Produsul s-a dovedit a nu fi fitotoxic în concentrațiile folosite.

În privința toxicității față de om și animale cu sînge cald, literatura indică a nu fi printre cele mai toxice.

C. FUNGICIDE

Produsul Permidin (Captan) pe bază de *N*-triclormetilmercaptotetrahidroftalimidă este unul dintre produsele organice de sinteză, a cărui eficacitate poate fi comparată cu cea a produselor cu cupru, avînd în plus și o acțiune bactericidă.

S-a dovedit bun fungicid în combaterea manei viței de vie. Un efect la fel de bun a dovedit și în combaterea mucegaiului

cenușiu la strunguri, provocat de ciuperca *Botrytis cinerea*, și a rapănului la meri, provocat de ciuperca *Fusicladium dentriticum*; s-a mai remarcat ca un bun dezinfectant al solului și un bun conservant al merelor în timpul depozitării.

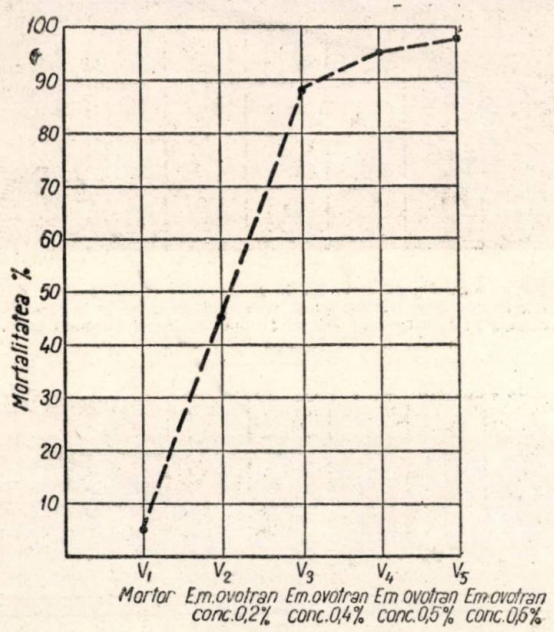


Fig. 1. Rezultatele experiențelor de combaterea păianjenului roșu în seră în stadiu de adult.

Produsul sintetizat în laboratoarele ICECHIM în cursul anului 1957 a fost experimentat din punct de vedere al eficacității în laborator, seră și vie în cursul anului 1958.

În laborator s-a lucrat după metoda Mac Callan folosind ca ciupercă test *Helminthosporium sativum*. În prezența suspensiei produsului în concentrație de 0,5%, sporii acestei ciuperci n-au germinat deloc, în comparație cu martorul la care sporii au germinat 100%.

În a doua etapă, produsul a fost încercat în seră pe butași de viță de vie crescuți în ghivece. Când butașii au avut lăstarii de aproximativ 15—20 cm, cu frunziș bogat, au fost stropiți cu produsul *Permidin* în concentrație de 0,5% și apoi s-au făcut infecții artificiale pe frunze cu spori (conidii) de mana viței de vie (*Plasmopara viticola*).

În urma observațiilor făcute după 24 ore, s-a constatat că pe frunzele de viță de vie care au fost protejate prin tratamentul cu *Permidin*, n-a existat nici o pată de infecție cu mană; frunzele se prezentau la fel de frumoase ca și în cazul tratamentului clasic cu zeamă bordoleză. În schimb, frunzele butașilor care n-au fost tratați prezentau pe partea superioară numeroase pete untdelemnii, iar pe partea inferioară, puful albicios caracteristic infecțiilor cu spori de mană. La cîteva zile după tratament, butașii tratați prezentau o vegetație frumos dezvoltată și de culoare verde intens, pe cînd butașii martori netratați erau aproape complet desfrunziți (fig. 1).

În vie, produsul a fost încercat pe cîțiva butuci, soiul Riesling italian, în comparație cu tratamentul clasic cu zeamă bord leză, dar fiind un an nefavorabil dezvoltării manei, rezultatele n-au fost concludente. În schimb, condițiile climatice au fost favorabile dezvoltării mucegaiului cenușiu (*Botrytis cinerea*) asupra căruia produsul s-a dovedit eficace, experiențele noastre confirmînd astfel datele din literatură.

Rezultatele obținute de noi sînt cu totul orientative și, numai după încheierea ciclului experimental de trei ani, se vor putea trage concluzii definitive.

Tridin D pe bază de dinitrotriclorbenzen este indicat ca un bun dezinfectant al solului.

În sere și în răsadnițe, în general, din cauza temperaturilor ridicate și a umidității mari, se crează o atmosferă propice dezvoltării microorganismelor, în special ciupercilor din sol, care produc o serie de boli la plante. Una dintre metodele de prevenire a dezvoltării acestor boli este dezinfectarea solului. Găsirea unui fungicid care să oprească dezvoltarea principalelor ciuperci dăunătoare ce se dezvoltă în sol este din ce în ce mai acută. În acest scop, în laboratoarele ICECHIM s-a sintetizat produsul *Tridin D* și încercările făcute cu el duc la concluzia că ar fi un bun dezinfectant al solului. Alături de el s-a mai încercat pentaclornitrobenzenul și produsul străin *Olpisan*.

Experiențele s-au executat în laborator și seră.

Experiențe de laborator

S-au folosit două metode: o metodă sovietică, cantitativă cu mediu lichid și una cu mediu solid. S-au ales ca test cele mai frecvente ciuperci din sol, care provoacă diverse boli. Astfel: *Fusarium* sp., *Rizoctonia* sp., *Botrytis cinerea*, *Sclerotinia* sp., *Tricholecium* sp., *Alternaria solani*, *Alternaria tenuis*, *Helminthosporium sativum* și *Fusarium oxisporum* forma *Chinensis*. Variantele folosite au fost:

1. *Tridin D* 300 g/m³
2. Pentaclornitrobenzen 500 g/m³
3. *Olpisan* 500 g/m³
4. Martor netratat.

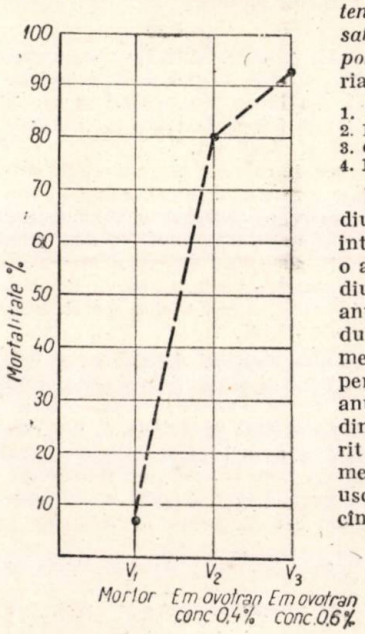


Fig. 2. Combaterea păianjenului roșu în seră, în stadiu de ou.

În cazul metodei cu mediu lichid Richard, s-a introdus în vase Erlenmayer o anumită cantitate de mediu în care s-a inclus o anumită cantitate de produs și apoi, în mijlocul mediului, s-a inoculat ciuperca respectivă. După un anumit timp, cînd ciuperca din flaconul martor a acoperit în întregime suprafața mediului, s-a filtrat, s-a uscat la 50°C și apoi s-a cîntărit.

Tabela 3

EFECTUL CÎTORVA PREPARATE CHIMICE ASUPRA DEZVOLTĂRII UNEI SERII DE CIUPERCI (ÎN MEDIU LICHID)

Nr. crt.	Varianta / Ciuperca folosită în experiență	Martor		Tridin D		Olpisan		Prentaclornitrobenzen	
		Media greutății ciupercii, g	Greutatea ciupercii, %	Media greutății ciupercii, g	Greutatea ciupercii, %	Media greutății ciupercii, g	Greutatea ciupercii, %	Media greutății ciupercii, g	Greutatea ciupercii, %
1	*Fusarium* sp.	0,152	100	0	0	0,045	29,6	0,183	120
2	*Sclerotinia* sp.	0,202	100	0	0	0,147	72,7	0,195	96,5
3	*Tricotherium*	0,117	100	0	0	0,075	64,1	0,081	69,2
4	*Alternaria solani*	0,123	100	0	0	0,068	55,2	0,110	89,4
5	*Alternaria tenuis*	0,115	100	0	0	0,064	56,5	0,081	70,4
6	*Rizoctonia* sp	0,061	100	0	0	0,035	59,0	0,050	91,8
7	*Botyritis cinerea*	0,095	100	0	0	0,062	65,2	0,087	91,7
8	*Helmithosporium sativum*	0,207	100	0	0	0,037	17,8	0,060	28,9
9	*Fusarium oxisporum (Aster chinensis)*	0,194	100	0	0	0,048	24,7	0,164	84,5

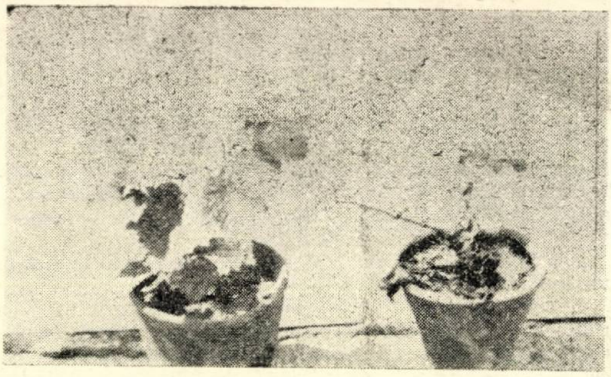


Fig. 3. Efectul tratamentului cu fungicidul *Permidin* contra manei viței de vie:
Stînga — butași tratați; *dreapta* — netratați (martor) aproape complet desfrunziți din cauza atacului intens al manei.

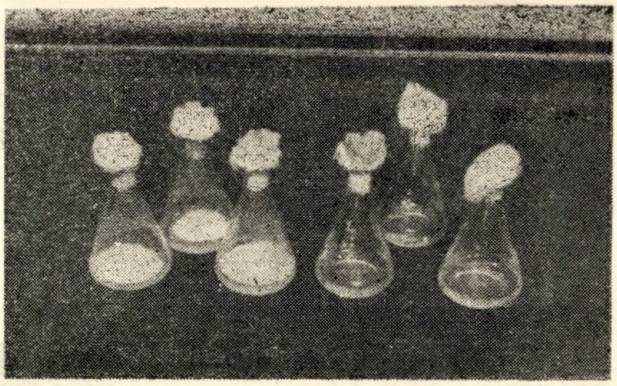


Fig. 4. Efectul produsului *Tridin D* împotriva citorva ciuperci din sol. Grupul celor trei din stînga reprezintă de la stînga la dreapta ciupercile: *Fusarium* sp.; *Rizoctonia* sp. și *Bortytis cinerea* (netratată). Grupul din dreapta este tratat cu *Tridin D*.

Rezultatele sînt prezentate în tabela 3, din care reiese că produsul *Tridin D* s-a dovedit foarte eficace împotriva tuturor celor 9 ciuperci experimentate. *Olpisanul* a prezentat oarecare eficacitate în cazul ciupercilor *Helminthosporium sativum* și *Fusarium* sp, iar pentaclornitrobenzenul o eficacitate slabă. Cîteva aspecte din aceste rezultate sînt reprezentate în fig. 2 și fig. 3.

În cazul metodei cu mediu solid, rezultatele obținute le-au confirmat pe cele din cazul experimentării cu mediu lichid.

Experiență în seră

În încercările din seră s-a eliminat produsul pentaclornitrobenzen, care n-a dat rezultate bune în experiențele de laborator, iar dintre ciuperci, s-a lucrat cu *Fusarium* sp. și *Pythium* sp., ca fiind cele mai frecvente surse de boli ivite la plantele crescute în seră și răsadniță.

S-a exprimentat în ghivece, în care s-a pus o anumită cantitate de pămînt sterilizat, care s-a tratat cu cantitatea de 300 g/m³ din produsul respectiv, s-a infectat artificial cu ciupercile susmenționate și spoi s-au însămînțat tomate, varză și ardei. De fiecare variantă s-au luat în experiență 40 de plante în 4 repetiții. Variantele au fost cele indicate în tabela 4.

Temperatura în seră în timpul experienței a variat între 28 și 30°C, iar umiditatea, 60—73 %.

S-au făcut observații asupra modului de răsărire și dezvoltare a plantelor, momentului apariției bolii și procentului de plante atacate.

Rezultate parțiale sînt prezentate în tabela 4, din care reiese că produsul *Tridin D* a avut o eficacitate de 100% asupra ciupercii *Fusarium* sp. atît la roșii cît și la varză, la ambele soiuri. Asupra vegetației n-a avut o influență negativă, dimpotrivă, plantele s-au prezentat viguroase și de un verde intens.

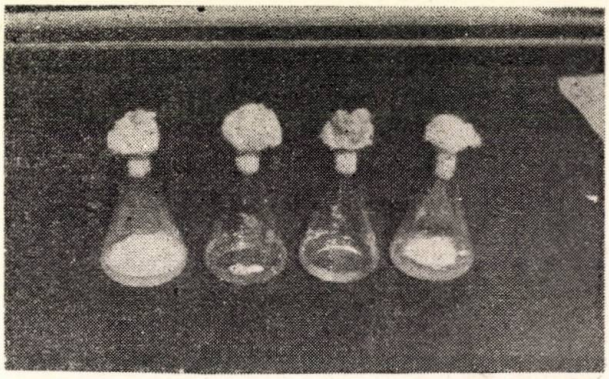


Fig. 5. Efectul citorva fungicide asupra ciupercii *Fusarium* sp. De la stînga la dreapta: primul flacon este martor netratat, al doilea tratat cu *Olpisan*, al treilea cu *Tridin D* și ultimul cu pentaclornitrobenzen.

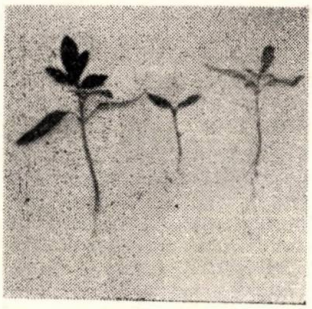


Fig. 6. Plăntuțe de tomate. De la stînga la dreapta: plăntuță crescută în sol infectat cu *Fusarium* sp. și tratat cu *Tridin D*, plăntuță din sol infectat și netratat (martor) și plăntuță din sol neinfectat și netratat.

În figurile 4 și 5 sînt prezentate plăntuțe de tomate crescute în pămînt infectat cu ciuperci și tratat cu produsul *Tridin D* și plăntuțe de varză în sol infectat și netratat (martor).

Tabela 4

EFECTUL TRATAMENTULUI CU DIFERITE PRODUSE CHIMICE ASUPRA SOLULUI INFECTAT ARTIFICIAL CU CIUPERCA *FUSARIUM* SP. ASUPRA PLĂNTUȚELOR DE VARZĂ ȘI TOMATE

Nr. crt.	Planta / Varianta	Varză						Tomate					
		Soiul Dittmarck			Soiul albă de toamnă			Soiul Aurora			Linia 71		
		Nr. semințelor semănate	Nr. plantelor răsărite	Nr. plantelor bolnave	Nr. semințelor semănate	Nr. plantelor răsărite	Nr. plantelor bolnave	Nr. semințelor semănate	Nr. plantelor răsărite	Nr. plantelor bolnave	Nr. semințelor semănate	Nr. plantelor răsărite	Nr. plantelor bolnave
1	Tratat cu *Tridin D* și infectat cu *Fusarium*	40	38	0	40	40	0	40	37	0	40	38	0
2	Tratat cu *Tridin D* și neinfectat cu *Fusarium*	40	39	0	40	40	0	40	39	0	40	38	0
3	Martor netratat și infectat cu *Fusarium*	40	28	28	40	34	34	40	30	30	40	32	0
4	Martor netratat și neinfectat cu *Fusarium*	40	38	0	40	38	0	40	37	0	40	38	0
5	Tratat cu *Olpisan* și infectat cu *Fusarium*	40	35	4	40	38	2	40	36	1	40	37	1

În urma experienţelor efectuate în cursul anului 1958 în laborator şi seră, în combaterea unor ciuperci dăunătoare din sol, produsul *Tridin D* s-a dovedit foarte eficace. Urmează ca experienţele să fie extinse în răsadniţe şi în cîmp pentru ca produsul să poată fi recomandat pentru practică.

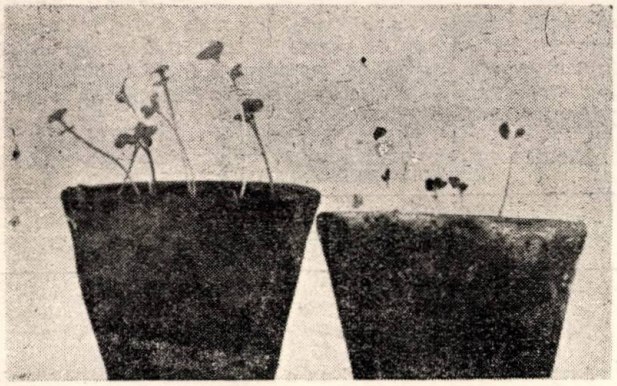


Fig. 7. P'ăntuţe de varză;
Stînga — crescute în sol infectat cu *Fusarium* sp. şi tratat cu *Tridin D.*; *dreapta* — infectat şi netratat (martor)

D. IERBICIDELE

Importanţa combaterii buruienilor este considerabilă pentru producţia agricolă. Se ştie că buruienile sînt concurenţii activi ai plantelor de cultură în ceea ce priveşte factorii de viaţă : apă, lumină, căldură, hrană etc., dezvoltarea lor făcîndu-se în defavoarea acestora din urmă. De asemenea, buruienile reprezintă punţi de legătură în transmiterea bolilor la plantele de cultură, de la un loc la altul sau chiar de la an la an. Rezistenţa lor mare la condiţiile mediului le măreşte vitalitatea faţă de plantele cultivate. De aceea, în anii de îmburuienire puternică, ele reprezintă o adevărată calamitate pentru culturile noastre, producînd pagube imense.

Este evidentă importanţa combaterii buruienilor, iar utilizarea ierbicidelor selective reprezintă într-adevăr o nouă eră în această problemă de mare importanţă economică.

În laboratoarele ICECHIM s-au sintetizat o serie de ierbicide, dintre care în cursul anului 1958 s-au experimentat, în vederea determinării eficacităţii lor, patru dintre ele şi anume :

CIIPC, *Simazin*, *TCA* şi acid alfa-naftilftalamic.

Experienţele au fost executate pe microparcele, în cîmp, la staţiunile experimentale ale Ministerului Industriei Petrolului şi Chimiei.

CIIPC (izopropilclorfenilcarbamat) se recomandă să fie aplicat ca ierbicid selectiv contra buruienilor monocotiledonate în următoarele culturi : spanac, sfeclă de zahăr, sparanghel, morcovi, praz, ceapă, lucernă, trifoi, soia, mazăre, bumbac etc. Tratamentul este preemergent şi se face după plantat, dar înainte de răsărit.

Cantităţile de *CIIPC* întrebuinţate în tratamente diferă după stadiul şi speciile de buruieni existente, iar cantitatea de lichid ce trebuie utilizată la stropiri este de cel puţin 600 l/ha, în funcţie de aparatul folosit.

Noi am experimentat produsul indigen *CIIPC* în comparaţie cu produsul străin *CIIPC* Y 4252 în culturile de ceapă, soiul „Sufiscă" varietatea moldovenească şi de morcovi soiul „Carottes des Nantes".

Experienţa a cuprins cîte cinci variante din fiecare cultură, fiecare variantă avînd o suprafaţă de 25 m². Buruienile predominante au fost : pălămida, rapiţa, ştirul, mohorul, iarbă bărboasă, odosul etc. Dozele folosite au fost 12, 16, 18 şi 22 l/ha ; stropirea s-a executat aproximativ la jumătatea perioadei dintre însămînţare şi răsărire. Pulverizarea s-a executat cu un aparat Calimax, uniform şi fără reveniri pe locurile stropite. Cantitatea totală de lichid aplicată a fost de 800 l/ha.

Rezultatele obţinute privind eficacitatea ierbicidului asupra buruienilor, cît şi sporul recoltei în cultura de ceapă, se văd în tabela 5.

După cum rezultă din datele tabelei 5, produsul *CIIPC* indigen la doza de 18 l/ha s-a dovedit practic la fel de eficace ca produsul străin folosit în doza de 16 l/ha şi a prezentat avantajul faţă de el că a dat un spor de producţie mult mai mare.

În fig. 8 se vede o porţiune din cîmpul experimental din cultura de ceapă şi reiese evident efectul pozitiv al ierbicidului *CIIPC*.

Tabela 5

EFECTUL IERBICIDULUI *CIIPC* CONTRA BURUIENILOR DIN CULTURA DE CEAPĂ ŞI ASUPRA PRODUCŢIEI

Nr. var.	Varianta	Eficacitatea, %	Spor de producţie la ha, %
V_1	*CIIPC* 40% indigen 22 l/ha	71,4	31,67
V_2	*CIIPC* 40% indigen	74,58	30,76
V_3	*CIIPC Y x* 4252 16 l/ha	76,18	8,73
V_4	*CIIPC* 40% indigen 12 l/ha	71,57	11,17
V_5	Martor netratat	0	0

În cazul folosirii acestui ierbicid în cultura de morcovi s-a dovedit o eficacitate redusă, aceasta şi din motivul că parcelele au fost mult mai puţin îmburuienite.

Rezultatele din cultura de morcovi se pot vedea în tabela 6.

Tabela 6

EFECTUL IERBICIDULUI *CIIPC* ÎN COMBATEREA BURUIENILOR DIN CULTURA DE MORCOVI ŞI ASUPRA PRODUCŢIEI

Nr. var.	Varianta	Eficacitatea, %	Spor producţie la ha, %
V_1	*CIIPC* 40% indigen 22 l/ha	48,26	41,17
V_2	*CIIPC* 40% indigen 18 l/ha	46,88	1,47
V_3	*CIIPC* import *Y x* 4252	50,05	11,32
V_4	CIIPC 40% indigen 12 l/ha	50,96	17,64
V_5	Martor netratat	0	0

Experienţele cu acest ierbicid vor fi extinse în anii următori şi în alte culturi, prezentînd mare importanţă practică, deoarece poate fi folosit în combaterea buruienilor monocotiledonate din culturile de dicotiledonate.

Ierbicidul Simazin 2-clor-4,6-bis (etilamină)-sim-triazină acţionează ca ierbicid selectiv contra buruienilor dicotiledonate. El pătrunde în plante prin rădăcini, de aceea acţiunea lui este strîns legată de precipitaţii abundente.

Fig. 8. Efectul tratamentului cu *CIIPC* indigen în doză de 18 l/ha în cultura de ceapă:
Dreapta — parcelă netratată (martor) invadată de burieni.
Stînga — tratată cu *CIIPC* este complet lipsită de buruieni.

Simazinul în general nu este toxic pentru om şi animale cu sînge cald şi nici corosiv pentru echipamentul necesar stropirii.

El este utilizat ca ierbicid selectiv, în special în culturile de porumb, sparanghel și în vie.

Dozele în care se administrează diferă după speciile de buruieni.

În culturile de porumb, cel mai prielnic moment pentru tratament este imediat după însămînțarea porumbului.

Noi am experimentat produsul indigen în comparație cu produsul de import, în cultura de porumb. Experiențele au cuprins cinci variante, fiecare variantă avînd o suprafață de 15 m². Buruienile predominante au fost rochița rîndunicii, mohorul, iarba bărboasă, pălămida, știrul etc. Dozele folosite au fost de 4 și 6 kg/ha: tratamentul s-a aplicat imediat după însămînțarea porumbului, iar cantitatea de lichid a fost de 800 l/ha.

Eficacitatea acestui produs a fost mult diminuată din cauza timpului secetos. Produsul indigen s-a dovedit la fel de bun ca și cel străin. Rezultatele sînt prezentate în tabela 7.

Tabela 7

EFECTUL IERBICIDULUI *SIMAZIN* INDIGEN ÎN COMBATEREA BURUIENILOR DIN CULTURA DE PORUMB

Nr. variantei	Varianta	Eficacitatea, %
V_1	*Simazin* import 50% 4 kg/h	54,52
V_2	*Simazin* ICECHIM 50% 4 kg/h	56,67
V_3	*Simazin* import 50% 6 kg/ha	57,99
V_4	*Simazin* ICECHIM 50% 6 kg/ha	62,56

Acest ierbicid prezintă perspective mari în combaterea buruienilor din cultura de porumb prin faptul că nu are acțiunea toxică a ierbicidului 2-4 D, asupra porumbului.

Ierbicidul TCA (sarea de sodiu a acidului tricloracetic) este un ierbicid selectiv folosit contra buruienilor monocotiledonate, atît anuale cît și perene, ca de exemplu *Agropyron repens, Cynodon dactylon, Sorghum halepense, Cyperus, Phragmites communis* etc. El acționează pătrunzînd prin rădăcinile buruienilor și poate fi aplicat toamna sub brazdă sau primăvara timpuriu, în diferite doze, în funcție de cultura și de buruienile vizate. El se folosește în special în combaterea pirului, care este una dintre buruienile cele mai rezistente și care formează o adevărată calamitate pentru agricultură, fiind socotit pe bună dreptate dușmanul cel mai de seamă a agriculturii. Noi am experimentat produsul indigen în cultura de sfeclă, care a fost puternic îmburuienită cu pir, la stațiunea experimentală a M.I.P.Ch.

Experiența a cuprins trei variante, fiecare avînd o suprafață de 30 m². Buruienile predominante au fost: *Agropyron repens, Cynodon dactylon, Cirsium arvense, Setaria viridis, Avenus fatua* etc. Dozele au fost de 5, 7 și 9 kg/ha și vremea fiind excesiv de uscată, a trebuit să se stropească terenul cu apă înainte de tratament. Efectul ierbicidului a fost diminuat din lipsă de precipitații. Eficacitatea lui este prezentată în tabela 8.

Tabela 8

EFECTUL IERBICIDULUI *TCA* ÎN COMBATEREA BURUIENILOR DIN CULTURA DE SFECLĂ DE ZAHĂR

Nr. variantei	Varianta	Eficacitatea, %
V_1	*TCA* 90%, 5 kg/ha	51,13
V_2	*TCA* 90%, 7 kg/ha	58,26
V_3	*TCA* 90%, 9 kg/ha	61,89

Asupra sfeclei, ierbicidul nu a avut efecte nocive. Experiențele vor trebui continuate pe suprafețe mai mari pentru a se putea urmări și producția.

Un ultim ierbicid încercat în cursul anului 1958 a fost acidul alfanaftilftalamic contra buruienilor din vii. A fost aplicat în dozele de 6 și 8 kg/ha și cu toate că buruienile, în momentul tratamentului, erau destul de dezvoltate și cu toată seceta ce predomina, ierbicidul a prezentat totuși o eficacitate de aproximativ 76%.

Buruienile predominante au fost pălămida, rochița rîndunicii, știrul, mohorul *Galium aparine* etc.

Eficacitatea, în cazul dozei de 6 kg/ha a fost de 73,58%, iar în cazul dozei de 8 kg/ha a fost de 75.99%.

Asupra vitei de vie nu a avut efect nociv. Urmează să se extindă experimentarea lui în cursul anilor viitori.

În urma rezultatelor promițătoare obținute din experiențele preliminare ale pesticidelor enumerate mai sus, sintetizate în laboratoarele ICECHIM, sperăm ca sortimentul substanțelor chimice pentru protecția plantelor agricole să devină din ce în ce mai mare, mai variat și mai eficace.

OBȚINEREA TERMOFOSFAȚILOR DEFLUORURAȚI

Ing. E. Ionescu, chim. Gh. Chiriță și ing. L. Cristescu

La Institutul de Cercetări Chimice — ICECHIM — s-au efectuat în ultimii ani experimentări pentru obținerea termofosfaților, îngrășăminte chimice care se produc prin calcinarea la temperaturi înalte a fosfaților naturali.

În referate anterioare s-au arătat rezultatele obținute în încercările pilot privitoare la producerea termofosfaților alcalini și a termofosfaților magnezieni.

În prezentul referat se înfățișează lucrările efectuate pentru obținerea termofosfaților defluorurați, prin care înțelegem produsele rezultate la îndepărtarea fluorului din fosfații naturali prin încălzirea acestora la temperaturi înalte, fără topire.

Din cercetările fizico-chimice din alte țări, cît și din încercările tehnologice efectuate pînă în ultimul timp, de la scară laborator pînă la încercări industriale, s-au acumulat o serie de date care permit formularea procesului de obținere a termofosfaților defluorurați astfel:

Majoritatea fosfaților naturali cristalizează în sistemul exagonal. Ionul de fluor este inclus în rețeaua „apatitică" a cristalelor.

Îndepărtarea ionului fluor se face prin substituția sa izomorfă cu ionul oxidril, posibilă datorită mărimii apropiate a razelor acestor ioni. Reacția se petrece practic total, numai la temperaturi ridicate (1 400—1 450°C), în prezența vaporilor de apă:

$$Ca_{10}F_2(PO_4)_6 + 2H_2O \rightarrow Ca_{10}(OH)_2(PO_4)_6 + 2HF \quad (1)$$

În condițiile termice create, hidroxilapatita astfel formată se descompune mai departe, cu formare de fosfați tri- și tetracalcic:

$$Ca_{10}(OH)_2(PO_4)_6 \rightarrow 2Ca_3(PO_4)_2 + Ca_4P_2O_9 + H_2O \quad (2)$$

În prezența silicei poate avea loc parțial reacția:

$$2Ca_{10}F_2(PO_4)_6 + SiO_2 \rightarrow 4Ca_3(PO_4)_2 + 2Ca_3P_2O_9 + SiF_4 \quad (3)$$

prin care fluorul se elimină ca tretrafluorură de siliciu volatilă.

Rolul principal al silicei în amestecul supus defluorurării este însă acela de accelerator în descompunerea hidroxilapatitei cu formarea diferitor silicofosfați de compoziție variabilă:

$$9CaO.(P_2O_5)_3.Ca(OH)_2 + m\,SiO_2 \rightarrow 10n\,CaO.\,3n\,P_2O_5.mSiO_2 + n\,H_2O. \quad (4)$$

Fosfatul tricalcic se prezintă sub două forme alotrope: α, stabilă la temperaturi înalte și β, stabilă la temperaturi normale. Deoarece din cele două forme, numai α este solubilă în acid citric, este necesar să se păstreze această formă și în condiții normale, ceea ce se obține fie prin răcirea bruscă, fie prin introducerea unei cantități minime de silice în sistem, prin care se scoate amestecul din domeniul de stabilitate a

β-fosfatului tricalcic, cu formare de silico-fosfați, așa cum se poate vedea din figura 1.

În cazul prezenței unei cantități mărite de oxid de calciu și silice în amestecuri, se poate aplica sistemului diagrama de echilibru $3CaO.P_2O_5 - 2CaO.SiO_2$. În acest sistem s-au

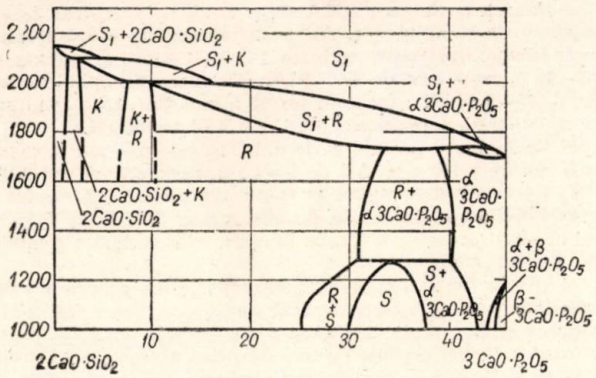


Fig. 1. Sistemul $CaO.SiO_2 - 3CaO.P_2O_5$.

pus în evidență doi compuși chimici definiți: $2CaO.SiO_2$. $3CaO.P_2O_5$ și 2 $(2CaO.SiO_2).3CaO.P_2O_5$, care se topesc la temperaturi mai înalte decît fosfatul tricalcic.

Studierea amestecurilor de apatită și nisip, luate în diferite raporturi, a indicat existența unui eutectic în acest sistem pentru un conținut de 20—25 părți silice la 100 părți fosfat natural.

Obiective urmărite în cercetare

Din cele arătate mai sus, rezultă că procesul de obținere a termofosfatului defluorurat constă în calcinarea unor amestecuri de fosfați naturali și nisip (eventual și calcar), astfel alese ca să nu se topească la temperaturile de peste 1 400—1 450°C necesare defluorurării. Încălzirea se face în prezența vaporilor de apă, iar procesul trebuie astfel condus ca să se obțină constituenții solubili în acid citric: α-fosfatul tricalcic, fosfatul tetracalcic sau silicofosfații de calciu mai sus amintiți.

În acest scop trebuia urmărită comportarea la calcinare a unor amestecuri de apatită și nisip, în proporția sub 5 părți sau peste 90 părți de nisip la 100 părți apatită (amestecuri greu fuzibile), trebuiau stabilite condițiile optime de lucru ca: temperatura de încălzire și timpul de retenție în cuptor a șarjelor, influența vaporilor de apă, grosimea stratului de șarjă în cuptor (legat de necesitatea asigurării unei suprafețe de contact maxime între fazele solid-gaz) și condițiile de răcire ale produsului, pentru evitarea formării β- fosfatului tricalcic insolubil. În afară de aceasta, trebuiau stabilite și anumite condiții tehnologice ca: modul de pregătire a șarjei, productivitatea cuptoarelor, tipul cel mai indicat de cuptor, tipul de căptușeală.

În cele ce urmează se prezintă și se interpretează rezultatele obținute în încercările pilot efectuate în acest scop.

În expunere se vor folosi termenii:

— Grad de defluorurare $\Delta F = \frac{F_c - F_d}{F_c} \times 100$,

în care F_c reprezintă conținutul procentual calculat de fluor în produs, iar F_d pe cel determinat analitic.

— Grad de transformare $\eta = \frac{P_2O_5 s}{P_2O_5 t} \times 100$,

în care $P_2O_5 s$ reprezintă conținutul procentual de P_2O_5 solubil în soluție de acid citric 2%, iar $P_2O_5 t$ conținutul de P_2O_5 total din produs.

Instalații folosite

Pentru experimentări s-au folosit două cuptoare rotative pilot, cu următoarele caracteristici:

	Cuptorul nr. 1	Cuptorul nr. 2
Diametrul interior, mm	550	520
Diametrul interior al zonei lărgite, mm	—	650
Lungimea totală, mm	7,250	8,250
Lungimea zonei lărgite, mm	—	2 350
Viteza de rotație, rot/min	1	0,285
Înclinația, °	6	4
Felul căptușelii	șamotă refractară	șamotă refractară cu adaos de alumină
Volum liber, m^3	1,725	1,978

Ambele cuptoare au fost prevăzute cu camere de desprăfuire din zidărie, cu șicane.

Combustibilul folosit a fost gazul natural; aerul necesar combustiei se putea preîncălzi la temperaturi pînă la 300°C într-un preîncălzitor cu focar.

În unele încercări s-a preparat șarja sub formă de granule pe un taler înclinat, cu diametrul de 690 mm, cu rotație și înclinația variabilă.

Materii prime

Materiile prime folosite în cercetările efectuate în piloți au fost: concentratul de apatită de Kola și nisipul cuarțos cu următoarele compoziții tipice:

	SiO_2	R_2O_3	CaO	P_2O_5	F	alcalii
Apatita	3,60	0,80	52,40	38,70	3,16	1,69
Nisipul	97,30	2,25	0,15	—	—	—

În unele cazuri s-a folosit ca materie primă și silicatul de sodiu sub forma de soluție, cu un conținut de 25—35% SiO_2 și 9,4—16% Na_2O.

Condițiile de lucru și rezultatele obținute în încercările pilot

Primele lucrări s-au efectuat în cuptorul rotativ C_1, ale cărui caracteristici constructive și de funcționare s-au arătat mai sus. În aceste prime încercări, șarjele s-au introdus sub formă de praf, omogenizate și umezite cu apă, pentru a reduce pierderile prin antrenare cu gazele de ardere.

S-au folosit amestecuri de nisip măcinat la o finețe asemănătoare cu aceea a apatitei (0,15 mm), luate în proporție de 3,5 și 90 părți la 100 părți apatită.

În aceste încercări, aerul de combustie nu s-a preîncălzit și temperaturile ce s-au putut obține au fost cuprinse între 1 350—1 440°C.

În unele încercări s-au folosit adaosuri de abur suplimentare în cuptor, cuprinse între 32—72 kg/h.

Debitul de alimentare cu șarje a cuptorului a fost de 100 kg/h, iar timpul de retenție în cuptor a fost de circa 120 min. Unele șarje s-au recirculat prin cuptor în scopul măririi timpului de retenție.

Tabela 1

CONDIȚIILE DE LUCRU ȘI REZULTATELE OBȚINUTE ÎN ÎNCERCĂRILE PILOT DIN PRIMA SERIE DE EXPERIMENTĂRI

Experiența nr.	Compoziția amestecului	Temperatura medie, °C	Timp de retenție, h	η %			ΔF %			Observații
				m	r	R	m	r	R	
1	100 A+ 3N	1 350	2	8	10	—	—	—	—	32 kg abur/h
2	100 A+ 3N	1 390	2	9	13	—	—	—	—	
3	100 A+ 5N	1 410	2	9	11	—	—	—	—	32 kg abur/h
4	100 A+90N	1 330	2	20	16	—	—	—	—	
5	100 A+90N	1 330	2	25	20	31	—	46	—	40 kg abur/h
6	100 A+90N	1 400	2	29	49	38	—	59	73	52 kg abur/h
7	100 A+90N	1 370	2	21	31	—	—	53	—	72 kg abur/h
8	100 A+90N	1 450	2	44	53	—	77	67	—	
9	100 A+90N	1 430	2	—	34	—	—	67	—	

Prin *m* se indică probele medii obținute prin răcire lentă, prin *r* se indică probele scoase din zona de ardere a cuptorului răcite brusc în apă, iar prin *R* se indică probele medii din șarjele recirculate.

În tabela 1 și fig. 2 se arată cîteva rezultate caracteristice din care se pot face următoarele constatări :

a) Amestecurile cu 3 și 5 părți nisip la 100 părți apatită prezintă un grad de transformare redus la temperaturi inferioare celei de 1 410°C (8—9% în cazul probelor medii și 10—13% în cazul probelor scoase din cuptor și răcite în apă). Spre deosebire de acestea, amestecurile cu 90 părți de

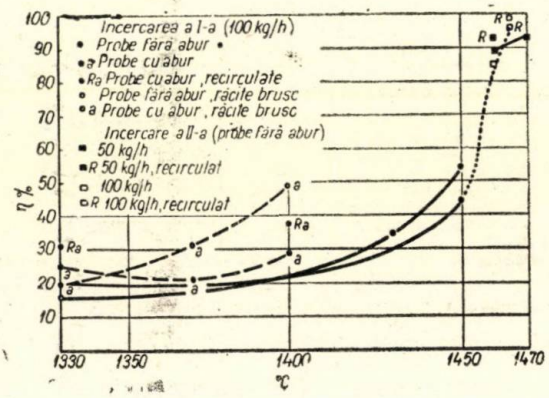


Fig. 2. Dependența gradului de transformare de temperatura de calcinare (amestec 100 p apatită + 90 p nisip).

nisip prezintă grade de conversie duble în aceleași condiții (20—29% la probele medii și 16—34% la probele răcite brusc).

b) S-au obținut cu aceste amestecuri rezultate mult superioare în cazul introducerii de abur suplimentar în cuptor, mai ales la probele răcite brusc (29%, respectiv 49%).

c) La folosirea unei temperaturi de 1 450°C s-au obținut rezultate și mai bune, chiar în cazul cînd nu s-a adăugat abur suplimentar (44% în cazul răcirii lente și 53% la răcire bruscă).

d) Reciclarea șarjei în cuptor a dat rezultate mai bune în cazul temperaturilor de calcinare coborîte.

e) Gradul de îndepărtare a fluorului a fost permanent mai mare decît gradul de transformare.

Ca urmare, noile experimentări efectuate în același cuptor s-au făcut cu aceleași amestecuri la temperaturi mai mari, cuprinse între 1 420 și 1 480°C și care s-au obținut prin preîncălzirea aerului de combustie.

În aceste experimentări s-a urmărit influența timpului de retenție (variat prin recircularea șarjei), a debitului de ali-

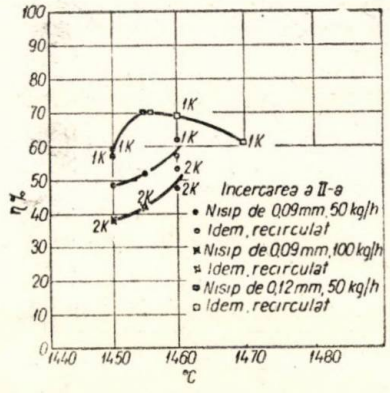


Fig. 3. Dependența gradului de transformare de temperatura de calcinare (amestec 100 p apatită + 3 p nisip).

mentare, cît și a granulației nisipului (0,09 și 0,12 mm). S-a renunțat la folosirea aburului suplimentar, deoarece s-a lucrat la temperaturi superioare. Debitul de alimentare folosit normal a fost de 50 kg/h.

Observîndu-se că șarja, preparată ca mai înainte, avea tendința de a se aglomera în timpul calcinării, s-a urmărit variația gradului de transformare și a celui de defluorare, atît pe probe medii, răcite lent, cît și pe fracțiunea mai mică de 5 mm a acestor probe ; de asemenea, s-a urmărit și efectul răcirii bruște.

În tabela 2 și figurile 2, 3, 4, se prezintă rezultatele obținute în această perioadă de experimentări.

Din examinarea acestor date rezultă o serie de constatări interesante :

a) Amestecurile cu puțină silice au dat, la debitul de alimentare de 50 kg/h, η și ΔF mult mărite, în cazul folosirii unor temperaturi cuprinse între 1 335—1 445°C și anume de 45—70% respectiv de 63—94%. Temperaturi mai ridicate de 1 465—1 470°C nu s-au putut folosi din cauza tendinței de aglomerare a șarjei sau de lipire a ei pe pereți.

b) Recircularea acestor șarje a dus în cele mai multe cazuri la o mărire a lui η și ΔF de 0—12%, respectiv de 0—20%.

c) Răcirea bruscă a dus la măriri cu numai 1% ale lui η.

d) Folosirea unor debite de alimentare de 100 kg față de cel obișnuit de 50 kg a dus la micșorarea sensibilă a gradului de transformare.

e) O observație foarte importantă făcută asupra acestor amestecuri a fost aceea că fracțiunea granulelor sub 5 mm a dat η și ΔF mult mai mari decît probele medii rezultate în cuptor ; astfel gradele de transformare au fost cu 16—31% mai mari în aceste cazuri, obținîndu-se probe cu grade de transformare pînă la 88%.

f) Folosirea unui nisip cu granulație mai fină de 0,12 mm nu s-a dovedit necesară.

În cazul amestecurilor cu 90 părți nisip, rezultatele au fost foarte bune și experimentarea lor a prilejuit următoarele constatări :

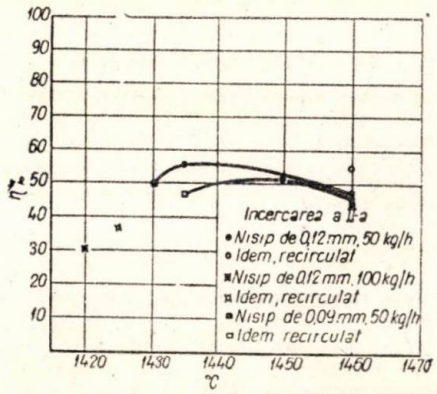


Fig. 4. Dependența gradului de transformare de temperatura de calcinare (amestec 100 p apatită + 5 p nisip).

a) Temperaturile de lucru au putut fi menținute la 1 460—1 470°C fără aglomerarea șarjei. S-a obținut în aceste condiții η de 85—93% la o primă trecere prin cuptor a șarjei și de 93—99% la recircularea acesteia. În aceste condiții, răcirea bruscă ca și mărimea granulelor nu a mai influențat η sau ΔF.

b) La folosirea unor debite de 100 kg/h s-a redus gradul de transformare cu 5% față de acele de la 50 kg/h în condiții similare ; la mărirea timpului de retenție prin recirculare s-au atins însă grade de transformare de 96—99%.

c) Față de aceste rezultate obținute cu nisip de 0,12 mm nu s-au mai făcut experimentări cu nisip de 0,09 mm.

d) Șarja prezintă o slabă tendință de aglomerare la 1 470—1 480°C, care se manifestă prin aderarea la peretele cuptorului a unui strat de cîțiva cm, care crește numai la temperatura de 1 480°C.

În concluzie, s-au stabilit, din a doua serie de încercări în cuptorul C_1, condițiile de lucru ce trebuie respectate în cazul folosirii unor amestecuri de apatită cu multă silice (raport 100 :90), pentru obținerea unor termofosfați defluorurați cu grade de transformare și de defluorurare ridicate :

– temperatura (pe material),°C	1 465—1 475 ;
– debit de alimentare, kg/h	50 100
corespunzînd la grade de încercare ale cuptorului de	1,4% 2,8%
– timp de retenție, min	50 100 ;
– finețea nisipului	0,12 mm ;
– răcirea materialului	normală, cu aer ;
– gradul de conversie	93—99% ;
– grad de defluorurare	92—96%.

Tabela 2

CONDIȚIILE DE LUCRU ȘI REZULTATELE OBȚINUTE ÎN ÎNCERCĂRILE PILOT DIN A DOUA SERIE DE EXPERIMENTĂRI

Experiența nr.	Compoziția amestecului	Finețea nisip, mm	Temperatura medie pe material, °C	Timp retenție, min	Debit alim., kg/h	η %			ΔF%			Observații
						m	5	r	m	5	r	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
1 a	100 A + 5 N	0,12	1,420	50	100	31	–	–	38	–	–	
1 b			1 425	100	100	37	39	27	–	58	–	
2 a	100 A+5 N	0,12	1 435	50	50	56	–	–	74	–	–	
2 b			1 460	100	50	55	71	–	72	92	–	
3 a	100 A+5 N	0,12	1 460	50	50	45	–	–	65	–	–	Tendință aglomerare
3 b			1 460	100	50	46	69	–	63	–	–	Tendință lipire
4 a	100 A+ 5 N	0,12	1 460	50	50	47	–	–	66	–	–	Tendință inel
4 b			1 450	100	50	52	69	53	71	86	–	
5 a	100 A+5 N	0,09	1 430	50	50	50	–	–	65	–	–	
5 b			1 435	100	50	47	66	–	67	66	–	Tendință aglomerare
6 a	100 A+3 N	0,12	1 455	50	50	70	–	–	94	–	–	Tendință aglomerare la 1 460°C
6 b			1 455	100	50	70	73	–	95	91	–	
7 a	100 A +3N+1K	0,12	1,450	50	50	57	88	–	71	97	–	Tendință aglomerare la 1 465°C
7 b			1 460	100	50	69	75	–	91	95	–	
8 a	100 A+3N+1K	0,12	1 450	50	50	59	59	63	83	–	–	
8 b			1 470	100	50	61	75	64	81	93	–	Tendință aglomerare 1 475°C
9 a	100 A+3 N	0,09	1 450	50	50	49	–	–	74	–	–	Tendință inel 1 470°C
9 b			1 460	100	50	57	78	–	72	93	–	
10 a	100 A+3 N+ 1K	0,09	1 455	50	50	52	–	–	76	–	–	Cuptorul se curăță
10 b			1 460	100	50	62	86	–	–	96	–	Tendință aglomerare
11 a	100 A+3 N+2K	0,09	1 460	50	50	48	–	–	60	–	–	Tendință aglomerare 1475°C
11 b			1 460	100	50	54	72	–	76	93	–	
12 a	100A+3N+2K	0,09	1 450	50	100	38	–	–	48	–	–	Tendință aglomerare 1 465°C
12 b			1 455	100	100	43	59	–	58	74	–	
13	100+90 N	0,12	1 470	50	50	93	–	–	92	–	–	
14 a	100+90 N	0,12	1 460	50	50	89	–	–	93	–	–	
14 b			1 460	100	50	93	–	–	96	–	–	
15 a	100+90 N	0,12	1 460	50	100	85	–	–	91	–	–	Slabă tendință inel 1 470°C
15 b			1 465	100	100	96	–	–	96	–	–	
16			1 465	100	100	99	–	–	96	–	–	

Prin *m* se indică probele medii obținte prin răcire lentă, prin *r* se indică probele scoase din zona de ardere a cuptorului, răcite brusc în apă, iar prin 5 se indică fracțiunea sub 5 mm a probelor medii.

S-au stabilit, de asemenea, limitele de temperatură la care se poate calcina șarja cu puțină silice (3—5 părți nisip la 100 părți apatită) în condițiile de lucru ale cuptorului C_1.

S-a pus în evidență necesitatea evitării formării de aglomerate mari în timpul calcinării, pentru a se asigura un contact suficient la suprafața de separare a fazelor solid-gaz, mai ales în zona de ardere a cuptorului, prin care să se efectueze o bună defluorurare. După cum se va arăta mai departe, aceasta s-a încercat ulterior prin granularea prealabilă a șarjei la dimensiunile dorite.

S-a stabilit, de asemenea, că rolul răcirii bruște a produsului devine neînsemnat la temperaturi mai ridicate și este practic nul la amestecurile cu multă silice.

Timpul de retenție și debitul de alimentare ale cuptorului, doi factori care s-au dovedit importanți în proces, au fost studiați în limite prea strînse pentru a se putea trage concluzii.

În a treia serie de încercări, efectuată în cuptorul C_2, s-a ținut seama de aceste concluzii.

În urma unor încercări de laborator, s-a stabilit că se pot obține grade de transformare ridicate în amestecuri cu conținut redus de silice, prin granularea prealabilă a șarjei formată din apatită — nisip sau chiar din apatită — silicat de sodiu. S-a aplicat acest mod de preparare a șarjei la încercările pilot. Șarjele folosite au fost formate prin adaos de nisip măcinat la 0,12 mm sau soluție diluată de silicat de sodiu ($d = 1{,}25$). Prin aceasta se introduceau în șarje 1,5— — 2,75% SiO_2 și 0,5 — 1% Na_2O. Formarea granulelor de dimensiuni corespunzătoare (sub 5 mm) s-a obținut prin întrebuințarea granulatorului taler descris mai înainte. Condițiile de funcționare cele mai indicate ale acestuia au fost: înclinarea 52°; rotație 26 rot/min; înălțimea gulerului 200 mm, cantitatea de soluție de silicat: 13 litri la 100 kg apatită.

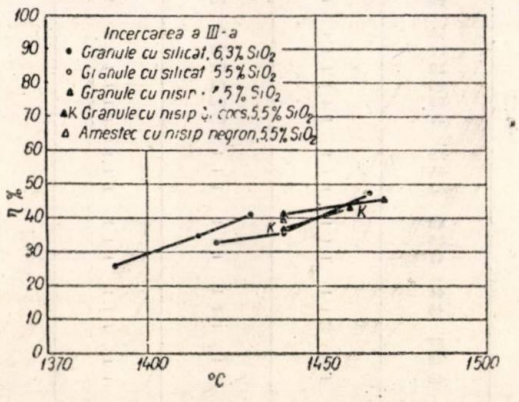


Fig. 5. Dependența gradului de transformare de temperatură (100 p apatită + 2 p nisip). Debit 50 kg/h.

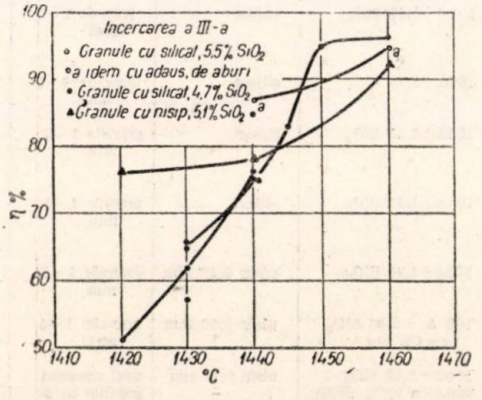


Fig. 6. Dependența gradului de transformare de temperatura de calcinare (amestec 100 p apatită + 1,5 — 2,5 p nisip). Debit 20 kg/h.

Alimentarea apatitei pe taler s-a făcut cu un debit uniform de 80 kg/h, iar soluția s-a pulverizat fin.

Alte șarje s-au preparat prin adăugarea silicei sub formă de nisip măcinat la 0,12 mm, prin omogenizare și aglomerare

pe taler cu un adaos de 8% apă. Granulele cu silicat au fost mai rezistente mecanic decît cele cu apă, mai ales după uscare. Unele şarje cu nisip s-au alimentat sub formă de praf în cuptor. Adaosul de silice s-a variat de la 0 la 2,75 părţi la 100 părţi apatită. S-a urmărit efectul temperaturii în limite, între 1 420—1 460°C, precum şi al debitului de alimentare cu şarje a cuptorului, între 20 şi 60 kg/h, corespunzînd unui grad de încărcare a acestuia de 1,5—4,5%.

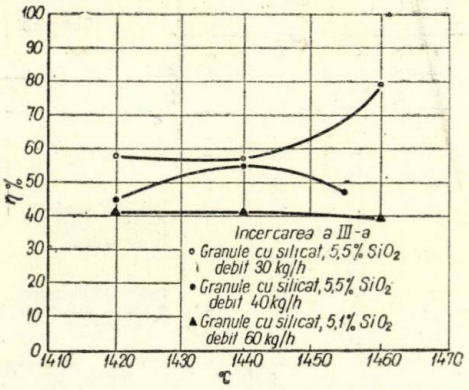


Fig. 7. Dependenţa gradului de transformare de temperatura de calcinare (amestec 100 p apatită + 1,5 — 2 p nisip).

Timpul de retenţie a şarjei în acest cuptor a fost de circa 3 ore, datorită rotaţiei sale lente şi zonei lărgite cu care era prevăzut. S-au analizat probe medii şi în unele cazuri, probe răcite brusc şi s-au calculat gradele de transformare şi de defluorurare.

În tabela 3 şi figurile 5, 6, 7, 8, se prezintă rezultatele obţinute în cursul acestor încercări în pilot.

S-a determinat concomitent conţinutul total de fluor în gazele de ardere.

Din examinarea datelor prezentate, se pot face următoarele constatări:

a) S-au obţinut grade de transformare foarte diferite, în funcţie de debitul de alimentare; astfel, în timp ce la temperaturile relativ coborîte (1 420°C), η a variat de la 31 la 58%, pentru debite de la 50 la 30 kg/h. la temperaturile maxime ce s-au putut folosi fără înmuierea şarjei (1 460°C) s-au obţinut η de la 40—96%, pentru debite de 60—20 kg/h.

b) La debite de alimentare de 20 kg/h, η variază linear cu temperatura şi nu este influenţat sensibil de variaţia conţinutului total de SiO_2 între 4,7—5,45%, introdus ca silicat. Amestecurile cu nisip granulate au dat rezultate apreciabil mai bune la temperaturi coborîte, fără ca la temperatura maximă să întreacă pe cele cu silicat. Mult mai interesante rezultate au dat amestecurile cu silicat, în cazul folosirii unui supliment moderat de abur în cuptor (32 kg/h), va-

Tabela 3

CONDIŢIILE DE LUCRU ŞI REZULTATELE OBŢINUTE ÎN ÎNCERCĂRILE PILOT DIN A 3-A SERIE DE EXPERIMENTĂRI

Experienţa nr.	Compoziţia amestecului	Forma sub care se introduce adaosul de silice	Forma şarjei	Temperatura de calcinare, °C	Debit de alimentare, kg/h	η%		ΔF%		Observaţii
						m	*r*	*m*	*r*	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	100A+5,46 SiO_2	solicat de sodiu	granule 1—5 mm	1 420	20	51	—	—	—	
2				1 450	20	57	—	—	—	
3				1 440	20	76	—	—	—	
4				1 430	20	62	—	76	—	
5	100A+5,46 SiO_2	silicat	granule 1—5 mm	1 440	20	87	—	94	—	Cu adaos de 32 kg abur/h
6				1 460	20	95	—	95	—	
7	100A+5,06 SiO_2	nisip 0,12 mm	granule 1—5 mm	1 420	20	76	—	—	—	
8				1 440	20	78	—	92	—	
9				1 460	20	92	—	93	—	
10	100A+4,70 SiO_2	silicat	granule 1—5 mm	1 430	20	65	—	79	—	
11				1 450	20	66	—	80	—	
12				1 440	20	75	—	88	—	
13				1 440	20	75	—	87	—	
14	100A+4,70 SiO_2	silicat de sodiu	granule 1—5 mm	1 440	20	85	—	92	—	
15				1 445	20	83	—	91	—	
16				1 450	20	95	—	—	—	
17				1 460	20	96	—	93	—	
18	100A+5,46 SiO_2	silicat	granule 1—5 mm	1 420	30	58	—	82	—	
19				1 440	30	57	—	73	—	
20				1 460	30	79	—	81	—	
21	100A+5,46 SiO_2	silicat	granule 1—5 mm	1 420	40	45	—	61	—	
22				1 440	40	55	—	66	—	
23				1 455	40	47	—	65	—	
24	100A+6,35 SiO_2	silicat	granule 1—5 mm	1 390	50	26	—	—	—	
25				1 415	50	35	—	—	—	
26				1 430	50	41	—	—	—	
27	100A+5,46 SiO_2	silicat	granule 1—5 mm	1 420	50	33	—	—	—	
28				1 440	50	36	—	—	—	
29				1 465	50	47	—	—	—	
30	100A+5,46 SiO_2	nisip 0,12 mm	granule 1—5 mm	1 440	50	41	—	—	—	
31				1 460	50	45	—	—	—	
32	100 A + 5,46 SiO_2 (+1% ccs)	nisip 0,12 mm	granule 1—5 mm	1 440	50	37	41	—	—	
33				1 460	50	43	52	—	—	
34	100A+5,46 SiO_2	nisip 0,12 mm	praf umectat	1 440	50	40	—	—	—	
35	100A(cu 3,2% SiO_2)	—	granule 1—5 mm	1 440	50	48	65	—	—	
36				1 460	50	52	76	—	—	
37				1 480	50	90	92	—	—	
38	100A+5,06 SiO_2	silicat	granule 1—5 mm	1 420	60	41	—	71	—	
39	100 A+5,06 SiO_2	silicat	granule 1—5 mm	1 440	60	41	—	57	—	
40				1 460	60	39	—	62	—	

Prin *m* se indică probele medii obţinute prin răcire lentă, iar prin se indică probele scoase din zona de ardere a cuptorului, răcite brusc în apă.

riația lui η cu temperatura fiind mult mai puțin accentuată. Aceste rezultate sînt puse în evidență în fig. 6.

c) La debite de 30 kg/h, η prezintă o creștere sensibilă începînd de la 1 440°C fără să atingă totuși decît 80 % la 1 460°C, în timp ce în cazul unor debite de 40—60 kg/h, η rămîne la valori sub 55 %, maximul fiind atins de obicei la 1 440°C (fig. 7, 4). La debite de 50 kg/h înlocuirea silicatului cu nisip sau utilizarea șarjei ca praf nu a dat rezultate deosebite.

d) Încercările efectuate cu apatită granulată, fără adaos suplimentar de silice, au dus la constatarea interesantă că

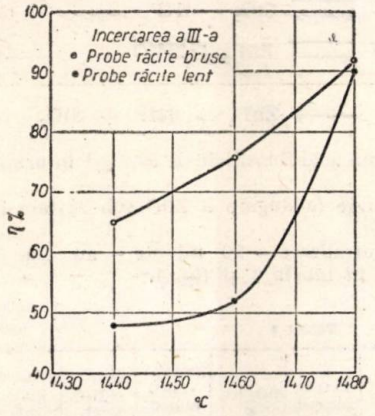


Fig. 8. Dependența gradului de transformare de temperatura de calcinare (amestec apatită cu conținut de 3,2 % SiO_2).

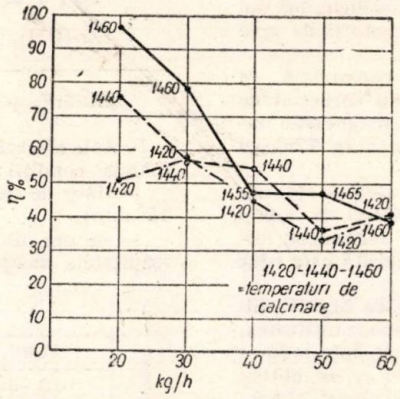


Fig. 9. Dependența gradului de transformare de debitul de alimentare al cuptorului (șarje cu 100 p apatită și 1,5—2,5 p nisip).

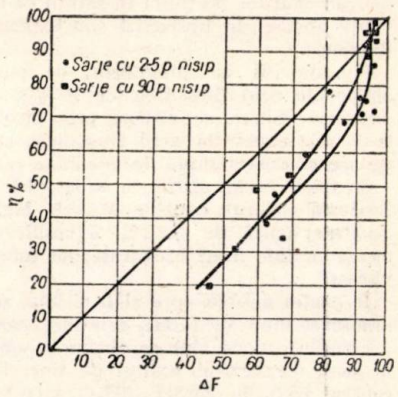


Fig. 10. Corelația între gradul de transformare și cel de defluorurare.

acesta poate atinge grade de transformare ridicate la temperaturi mai înalte decît 1 480°C, la care se poate calcina fără să se înmoaie.

În acest caz, răcirea bruscă a șarjei a dus la grade de transformare mult mai ridicate decît în cazul răcirii lente. Deosebirea este mai mare în cazul temperaturilor coborîte, la 1 480°C devenind aproape nulă (fig. 8). O șarjă efectuată cu nisip a dat creșteri mai mici ale lui η la răcire bruscă.

e) Conținutul de fluor în gaze a variat, la un debit de alimentare de 20 kg/h, între 1,1—1,5 g/Nm³. În figura 9 se reprezintă dependența gradului de transformare față de debitul de alimentare al cuptorului, pentru diferite temperaturi de lucru; rezultă din curbele trasate că η scade repede cu creșterea debitului de alimentare. Aceasta explică și rezultatele mai slabe obținute în încercările precedente, unde s-au lucrat cu debite de 50 sau 100 kg/h.

f) Gradul de defluorurare a fost în general mult mai mare decît cel de conversie, pentru fiecare din șarjă. Diferențele au fost, în general, mai mari în cazul temperaturilor mai joase, la temperaturile înalte ele scăzînd pînă la completa anulare. În fig. 10 se reprezintă dependența lui η de ΔF.

În urma acestor experimentări s-au stabilit următoarele condiții de lucru ce trebuie respectate pentru obținerea de termofosfați defluorurați din amestecuri de apatită cu cantități mici de silice :

— temperatura (pe material) °C :	1 450—1 460;
— debit de alimentare, kg/h :	20;
— timp de retenție, min :	180,
— prepararea șarjei : granule sub 5 mm, cu conținutul total de 5% SiO_2, sub formă de silicat de sodiu sau nisip de 0,12 mm;	
— adaos de abur :	32 kg/h;
— răcirea produsului :	normală, cu aer;
— grad de conversie :	91—95 %;
— grad de defluorurare :	94—95 %;

Compoziția produselor

Termofosfații defluorurați obținuți au prezentat următoarea compoziție chimică :

	Tip A cu multă silice	Tip B cu puțină silice
SiO_2	42,79	7.47
P_2O_5 total	20.70	57,12
P_2O_5 asimilabil	20,10	34,33
CaO	26.00	46,56
Fe_2O_3	1,15	0,99
Al_2O_3	1,71	0,20
Alcalii	2,62	3,24

Concluzii

Prin experimentările efectuate în cele două cuptoare rotative, s-au putut stabili condițiile ce trebuie respectate pentru obținerea unor grade de defluorurare ridicate ale amestecurilor de apatită cu adaosuri reduse de nisip (2—3 %) și mari (90 %).

S-a constatat astfel că factorii determinanți ai procesului sînt următorii :

a) temperaturi ridicate cuprinse între 1 450 și 1 460° în cazul adaosurilor mici de nisip și între 1 465 și 1 475°C pentru adaosurile mari de nisip.

b) Grade de încărcare reduse ale cuptorului de 1,45 %, respectiv 2,8 % pentru cele două feluri de amestecuri.

c) Timp de retenție de 150—100 min în cuptor, corespunzînd la timp de retenție în zona de ardere de peste 30 min.

d) Adaos de abur în cantități moderate (80—100 g/Nm³ gaze de ardere) numai pentru amestecurile cu adaosuri mici de nisip. Răcirea bruscă a șarjelor calcinate nu s-a dovedit necesară în cazul respectării temperaturilor de lucru ridicate.

De asemenea, o finețe a nisipului de 0,12 mm este suficientă pentru asigurarea gradelor de defluorurare și de transformare ridicată.

S-a stabilit ca recomandabilă folosirea șarjei granulate sub 5 mm înainte de alimentare în cuptor : prin aceasta se asigură atît o calcinare corectă a amestecului fără formare de aglomerate, o înaintare uniformă a acestuia în cuptor, cît și o reducere la minimum (sub 2 %) a pierderilor de șarjă, prin antrenare cu gazele de ardere. Procesul tehnologic pune condiția menținerii temperaturii în limite strînse, deoarece o ridicare a acesteia peste limitele indicate duce la înmuierea șarjei, lipirea ei pe pereții cuptorului și prin aceasta se dereglează fabricația; încălzirea la temperaturi inferioare limitei stabilite coboară repede gradul de transformare în forme solubile ale fosfaților. În această privință, amestecurile cu multă silice prezintă o mai mare siguranță în lucru.

În schimb, șarja cu adaosuri mici de nisip duce la un produs cu concentrație mărită în P_2O_5 (34 % față de 20 %).

În ceea ce privește productivitatea utilajelor raportată la conținutul în P_2O_5, ea este practic egală, dacă se ține seamă că gradul de încărcare al cuptorului poate fi dublat la șarja cu conținut înjumătățit de P_2O_5.

Atît reducerea cheltuielilor de transport, depozitarea și răspîndirea îngrășămîntului concentrat, cît și posibilitatea utilizării sale ca îngrășămînt pentru animale, îl fac mai avantajos decît cel cu conținut mai mic de P_2O_5, provenit din șarjele cu mult nisip.

Evaluarea prețului de cost a dus la aproape jumătate din costul superfosfatului, fără a se ține seama de posibilitatea recuperării sub formă de săruri utile a întregii cantități de fluor conținută de apatită.

Instalația necesară obținerii acestui nou îngrășămînt nu diferă esențial de aceea folosită pentru producerea cimentului.

VALORIFICAREA FLUORULUI DIN INDUSTRIA ÎNGRĂȘĂMINTELOR

Ing. E. Ionescu, ing. M. Man și ing. C. Sîrbu

Valorificarea rațională a fluorului subprodus din industria îngrășămintelor fosfatice ridică problema obținerii de săruri solubile cu utilizări cît mai largi și variate.

Dintre sărurile acidului fluosilicic, literatura citează ca mai des întrebuințate pe cele de magneziu și zinc, ele fiind dintre cele mai solubile.

Fluosilicații se obțin prin dizolvarea oxizilor, hidroxizilor sau carbonaților metalici în soluții de acid fluosilicic, ori din soluții apoase de hidroxizi sau carbonați și soluții de acid fluosilicic.

Fluosilicatul de magneziu, de puritate comercială, se obține din acid fluosilicic de 10% și oxid sau carbonat de magneziu. Sarea se obține prin dizolvarea magnezitei într-un mic exces de acid fluosilicic, evaporarea la 77°C cu agitare și cristalizarea la presiune redusă.

Cristalele astfel obținute se usucă într-un uscător rotativ. Produsul obținut conține 96,53% $MgSiF_6 . 6H_2O$ și are o aciditate liberă de 0,83%. Fluosilicatul de magneziu formează cristale mari hidratate, iar soluția saturată este ușor vîscoasă.

În mediu neutru spre slab alcalin, soluțiile de $MgSiF_6$ hidrolizează dînd $Mg(OH)_2$ gelatinos, care îngreuează filtrarea.

Fluosilicatul de zinc se obține în același mod, folosindu-se în locul magnezitei oxidul de zinc. Produsul ce se obține conține 95,58% $ZnSiF_6.6H_2O$ și 0,79% aciditate liberă; cristalele seamănă bine în aparență cu cele de magneziu.

Soluția saturată este mai puțin vîscoasă, iar în cazul hidrolizei. filtrează mai ușor deoarece $Zn(OH)_2$ este mai puțin gelatinos.

La baza utilizării fluosilicaților stau proprietățile lor fizico-chimice. Avînd în vedere toxicitatea lor, se pot folosi la protecția plantelor împotriva insectelor, la impregnarea traverselor de cale ferată și, în general, ca insectofungicide. Mai sînt folosiți la impermeabilizarea betoanelor și înfrumusețarea construcțiilor. pentru că sub influența hidroxidului de calciu. acești fluosilicați hidrolizează, dînd fluorura de calciu, fluorura metalului respectiv (Zn sau Mg) și silice coloidală care astupă porii materialelor de construcție folosite.

În prezentul studiu de laborator s-a urmărit a se pune la punct procedeul de obținere a fluosilicatului de zinc, ținînd seamă că. pe lîngă acidul fluosilicic ce se obține prin absorbția în apă a gazelor cu fluor din industria superfosfatului, mai este necesar și oxid de zinc, produs ce se fabrică în țară (spre deosebire de MgO și $MgCO_3$, care sînt materiale de import). Literatura fiind săracă în date privitoare la tehnologia fluosilicaților de Zn și Mg, a fost necesar să studiem în laborator fiecare fază și parametru în parte.

Lucrări de laborator

Încercări de laborator pentru stabilirea condițiilor optime de fabricație s-au făcut pe substanțe p. a., iar apoi s-a verificat reproductibilitatea rezultatelor obținute cu substanțe tehnice și anume cu acid fluosilicic din instalația de reținere a fluorului din gazele de la superfosfat. uzina „Petre Poni", și oxid de zinc tehnic (calitatea a II-a) și cel provenit din deșeu de la rongalită. În toate încercările s-a utilizat un acid fluosilicic de 10% asemănător cu cel care se obține în mod curent la absorbția gazelor cu fluor din industria superfosfatului.

Fazele principale ale procesului de obținere a fluosilicatului sînt:

— neutralizarea;
— concentrarea;
— separarea produsului.

În cadrul lucrărilor de laborator s-au studiat condițiile de lucru ce influențează fazele de mai sus.

În primul rînd, ținînd seamă de indicațiile din literatură, care arată că acești fluosilicați au o mare tendință de a hidroliza în mediu neutru spre alcalin, s-a căutat să se determine gradul de hidroliză în funcție de excesul de acid.

Reacțiile ce au loc la hidroliza fluosilicatului de zinc sînt următoarele:

$$ZnSiF_6 + 2H_2O \rightleftharpoons Zn(OH)_2 + H_2SiF_6 \quad (1)$$

$$H_2SiF_6 \rightleftharpoons SiF_4 + 2HF \quad (2)$$

$$SiF_4 + 2H_2O \rightleftharpoons SiO_2 + 4HF \quad (3)$$

$$Zn(OH)_2 + 2HF \rightleftharpoons ZnF_2 + 2H_2O \quad (4)$$

$$ZnSiF_6 + 2H_2O \longrightarrow ZnF_2 + 4HF + SiO_2$$

Probele efectuate cu un acid fluosilicic de 93,8 g/l în următoarele condiții:

— timp de neutralizare (adăugare a ZnO sub agitare în 15 min);

— agitare după neutralizare — 30 minute — au dus la rezultatele menționate în tabela 1 și fig. 1.

Tabela 1

Nr. încercărilor	H_2SiF_6 (a), total — exces			ZnO (b) adăugat, g	SiO_2 (c), g	$ZnSiF_6 \cdot 6H_2O$ hidrolizat, g	$ZnSiF_6 \cdot 6H_2O$ total, g	Grad de hidroliză, %
	g	%	g					
1	0,938	0	—	0,532	0,006	0,02070	1,351	1,53
2	0,938	5	0,0469	0,507	0,0032	0,01107	1,287	0,87
3	0,938	10	0,0938	0,478	0,0024	0,0083	1,216	0,68
4	0,938	20	0,1976	0,426	0,0020	0,0069	1,082	0,63
5	0,938	30	0,2814	0,373	0,0015	0,00519	0,9474	0,54
6	0,938	40	0,3752	0,320	0,0010	0,00346	0,8182	0,42
7	0,938	50	0,4690	0,266	0,000	0,000	0,6756	0,00

$$\text{Gradul de hidroliză \%} = \frac{ZnSiF_6 \cdot 6H_2O \text{ hidrolizat}}{ZnSiF_6 \cdot 6H_2O \text{ total}} = \frac{3,46\ \frac{c}{b}}{2,54} \cdot 100 = 1,36\ \frac{c}{b} \cdot 100$$

$$ZnSiF_6 \cdot 6H_2O \text{ hidrolizat} = \frac{ZnSiF_6 \cdot 6H_2O}{SiO_2} \cdot c = \frac{207}{60}\ c = 3,46\ c$$

$$ZnSiF_6 \cdot 6H_2O \text{ total} = \frac{ZnSiF_6}{ZnO} \cdot b = \frac{207}{81} \cdot b = 2,56\ b \cdot 0,99 = 2,54\ b$$

Această tabelă pune în evidență influența excesului de acid asupra gradului de hidroliză la neutralizare, arătînd că la utilizarea unui exces de 50% H_2SiF_6, hidroliza este redusă la zero (fig. 1).

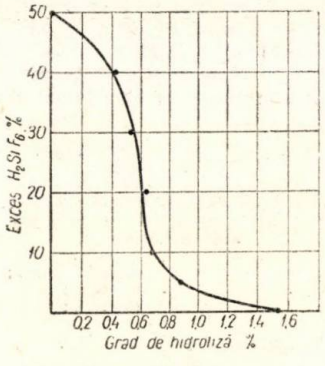


Fig. 1. Variația hidrolizei cu excesul de H_2SiF_6.

Ținînd seama însă că acest exces este pierdut pentru neutralizare și că deci randamentul în H_2SiF_6 este simțitor micșorat, s-a ajuns la concluzia că este de preferat a se lucra cu 10% exces H_2SiF_6, în care caz gradul de hidroliză la neutralizare este sub 1%, iar randamentul în H_2SiF_6 nu este afectat prea mult. Gradul de hidroliză este influențat însă, în foarte mare măsură, și de temperatura de concentrare a soluțiilor de fluosilicat de zinc.

Din încercări repetate — la diferite temperaturi — s-a ajuns la concluzia că în limitele dintre 50—110°C hidroliza este puțin influențată de temperatură și că aceasta are loc peste 110°C, atingînd 92,1%.

Rezultatele încercărilor efectuate sînt trecute în tabela 2 şi fig. 2.

Pentru a stabili exact punctul cînd are loc hidroliza puternică a $ZnSiF_6$, s-a făcut o încercare în condiţiile stabilite anterior, la care s-a urmărit depunerea masivă de SiO_2 care

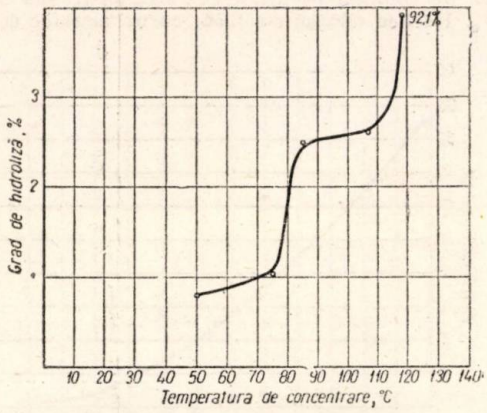


Fig. 2. Variaţia hidrolizei cu temperatura.

are loc în momentul hidrolizei şi s-a constatat că aceasta corespunde temperaturii de 115°C.

Pe baza acestor constatări s-a stabilit ca temperatura de concentrare să nu depăşească 100 —105°C, evitîndu-se astfel supraîncălzirile locale care ar putea iniţia fenomenul de hidroliză.

reacţiei (2) şi (3), atacă sticla, refăcînd acidul fluosilicic (menţionăm că presupunem că se formează H_2SiF_6 şi un Na_2SiF_6, deoarece două analize spectrale ale $ZnSiF_6 \cdot 6H_2O$ preparat de noi au dat sodiu numai în urme). Acest lucru are o influenţă favorabilă asupra randamentului în $ZnSiF_6 \cdot 6H_2O$, deoarece menţine o aciditate permanentă a soluţiei, care împiedică astfel hidroliza fluosilicatului.

Pentru a ne convinge că au loc reacţiile presupuse, s-au făcut încercări la care s-a lucrat în condiţii identice cu cele precedente, cu deosebirea că neutralizarea şi evaporarea s-au făcut în vase de platină.

S-a constatat o creştere sensibilă a ZnF_2 de la circa 0,3% la 1,5%, iar cantitatea de SiO_2 determinată în analiză era practic cea corespunzătoare ZnF_2 şi H_2SiF_6 pus în exces. Cantitatea de HF% în produs a fost mai mică decît în cazul în care lucram în sticlă, ceea ce a favorizat hidroliza.

S-a constatat astfel că, lucrînd în condiţii identice de temperatură şi exces de H_2SiF_6, diferind numai vasele în care s-au făcut operaţiile de neutralizare şi concentrare (sticla sau platina), se obţin rezultate diferite, atît în ceea ce priveşte compoziţia fluosilicatului, cît şi în ceea ce priveşte gradul de hidroliză şi randamente. Rezultate mai bune au dat probele lucrate în vase de sticlă, la care cantitatea de SiO_2 a fost cu mult mai mare decît cea corespunzătoare ZnF_2 şi excesului de H_2SiF_6. Întrucît în industrie nu se va lucra în nici un caz în vase de sticlă, am încercat să adăugăm un supliment de silice sub formă de nisip cuarţos.

În încercările efectuate (în vase de platină) s-a variat cantitatea de SiO_2 adăugată pentru a se stabili raportul minim $SiO_2 : H_2SiF_6$, pentru care hidroliza nu are loc sau este minimă.

Rezultatele sînt trecute în tabela 4.

Din tabela 4 se pot trage următoarele concluzii :

— SiO_2 adăugat ca nisip cuarţos împiedică hidroliza, randa-

Tabela 2

Nr. crt.	Temperatura de evaporare, °C	H_2SiF_6 luat pentru încercare, g	ZnO adăugat, g	Substanţă obţinută, g	Analiza produsului				Randament în $ZnSiF_6 \cdot 6H_2O$, %	Randament în H_2SiF_6, %	Grad de hidroliză raportat la $ZnSiF_6$ %	Total, %
					$ZnSiF_6 \cdot 6H_2O$, %	ZnF_2, %	HF, %	SiO_2, %				
1	50	2,385	1,290	4,4370	95,0	0,25	0,9	2,16	99	90,5	0,8	9,22
1	57—60	2,385	1,290	4,7725	97,5	—	1,25	2,27	100	91,5	—	9,73
3	72—75	2,385	1,290	4,9693	94,0	0,52	1,1	2,05	98,5	90,0	1,02	10 1
4	81—85	2,385	1,290	4,9427	94,0	0,29	1,21	2,06	97,5	89,0	2,6	10.2
5	101—107	2,385	1,290	5,1548	93,5	0,30	1,16	2,14	97,2	88,8	2,5	11,1
6	135	2,385	1,290	—	16,6	64,5	—	1,34	8	7.35	92,1	—

$$\text{Randament în } ZnSiF_6 \cdot 6H_2O = \frac{ZnSiF_6 \cdot 6H_2O}{ZnSiF_6 \cdot 6H_2O + ZnSiF_6 \cdot 6H_2O \text{ corespunzător } ZnF_2}$$

$$\text{Randament în } H_2SiF_6 = \frac{H_2SiF_6 \text{coresp. } ZnSiF_6 \cdot 6H_2O}{H_2SiF_6 \text{ introdus}} = \frac{\text{rand. în } ZnSiF_6}{100 + \text{exces } H_2SiF_6}$$

$$\text{Grad de hidroliză raportat la } ZnSiF_6 = \frac{ZnSiF_6 \cdot 6H_2O \text{ coresp. } ZnF_2}{ZnSiF_6 \cdot 6H_2O \text{ obţ. } + (ZnSiF_6 \cdot 6H_2O)\ ZnF_2} = \frac{\frac{315,44}{103,38} \cdot \%\ ZnFe}{\%\ ZnSiF_6 \cdot 6H_2O \text{ total}}$$

Tabela 3

Nr. crt.	$ZnSiF_6 \cdot 6H_2O$ obţinut, g	SiO_2 în $ZnSiF_6 \cdot 6H_2O$, %	ZnF_2 în $ZnSiF_6 \cdot 6H_2O$, %	H_2SiF_6 în exces, g	SiO_2 corespunzător ZnF_2, g	SiO_2 corespunzător H_2SiF_6 în exces, g	SiO_2 corespunzător $ZnF_2 + H_2SiF_6$, g	SiO_2 găsit în $ZnSiF_6$, g	Diferenţa SiO_2, g
1	4,4370	2,16	0,25	0,1123	0,006	0,0467	0,05227	0,0998	+0,0471
2	4,4725	2,27	—	0,1123	—	0,0467	0,0467	0,0980	+0,0513
3	4,9693	2,05	0,52	0,1123	0,014	0,0467	0,0567	0,1018	+0,0511
4	4,9427	2,06	0,29	0,1123	0,008	0,0467	0,0547	0,1018	+0,0471
5	5,1584	2,14	0,30	0,1123	0,008	0,0467	,00547	1,1013	+0,0466

Din reacţiile (1—4) se vede că silicea poate proveni din hidroliza $ZnSiF_6$, care pentru fiecare mol ZnF_2 dă şi 1 mol SiO_2, precum şi din hidroliza excesului de H_2SiF_6.

Calculînd cantităţile de SiO_2 corespunzătoare ZnF_2 şi H_2SiF_6 în exces, s-au găsit valori mai mici faţă de cele obţinute prin analize. Rezultatele sînt trecute în tabela 3.

Din analiza rezultatelor din tabela 3 se vede că s-a determinat o cantitate dublă de SiO_2 faţă de cea calculată. Aceasta ne-a făcut să presupunem că HF rezultat la hidroliză (conform mentele în $ZnSiF_6 \cdot 6H_2O$ fiind aceleaşi ca în cazul cînd se lucrează în vase de sticlă.

— Cantitatea de SiO_2 ce se adaugă diluează mult produsul, făcînd ca practic să nu fie avantajos a se lucra cu astfel de adaosuri.

— Rezultatele cele mai bune se obţin pentru raportul 1 : 4, însă practic s-ar putea lua în considerare raportul 1 : 10, întrucît cele circa două procente cu care creşte randamentul nu justifică diluarea produsului cu aproximativ 25%.

— Avînd în vedere că produsul se diluează prea mult cu SiO_2 adăugat, recomandăm a se lucra cu exces de 10% H_2SiF_6, fiind de preferat un randament mai mic în H_2SiF_6 (94,3 față de 98,2 sau 100%), în schimbul unui produs mai concentrat (98,3% $ZnSiF_6 \cdot 6H_2O$ față de 90,37 sau 78,1%)

Tabela 4

Nr. crt.	Raport SiO_2/H_2SiF_6	Analiza produsului				Randament de $ZnSiF_6 \cdot 6H_2O$
		$ZnSiF_6 \cdot 6H_2O$, %	ZnF_2, %	HF, %	SiO_2 %	
1	1:10	90,37	0,25	1,4	3,81	98,2
2	1:8	87,8	0,10	1,3	7,21	99,8
3	1:4	78,1	0	0,98	16,42	100
4	1:1	67,4	0	0,83	30,5	100

Toate încercările citate pînă aici, efectuate cu H_2SiF_6 și ZnO p.a., s-au reluat cu H_2SiF_6 obținut la uzina „Petre Poni" și un oxid de zinc tehnic (STAS calitatea a II-a) cu un conținut de 98,2% ZnO.

Rezultatele dobîndite anterior s-au dovedit a fi reproductibile.

De asemenea, s-a încercat folosirea oxidului de zinc deșeu de la rongalită de la uzina „Petre Poni".

Suspensia de oxid de zinc — așa cum rezultă din fabricație — s-a filtrat, s-a spălat cu apă pînă la îndeplinirea aciditații, după care s-a uscat în etuvă la 105°C, obținîndu-se un produs cu un conținut corespunzînd la 84,41% ZnO.

Oxidul de zinc deșeu de la rongalită a dat rezultate comparabile cu cel tehnic, atît în ceea ce privește randamentul,

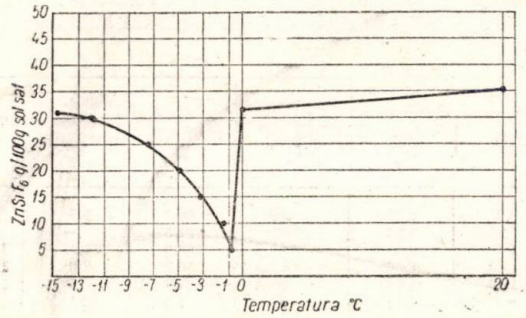


Fig. 3. Solubilitatea $ZnSiF_6$.

cît și compoziția produsului, și s-au verificat toți parametrii stabiliți în cazul folosirii substanțelor p.a.

Spre deosebire de probele preparate cu ZnO tehnic, fluosilicatul obținut din oxidul de zinc deșeu de la rongalită conține și circa 4% insolubil, datorită impurităților materiei prime. Odată stabiliți și verificați acești parametri, s-a urmărit separarea fluosilicatului de zinc din soluțiile concentrate.

Ținînd seama de faptul că solubilitatea $ZnSiF_6 \cdot 6H_2O$ scade cu temperatura — conform diagramei din fig. 3 — s-a încercat separarea fluosilicatului de zinc prin răcire la —0,8°C, temperatură pentru care curba arată o valoare minimă. În acest scop s-a preparat o cantitate mai mare de soluție în condițiile stabilite anterior, care s-au concentrat la 90—95°C pînă la un conținut de 542 g/l $ZnSiF_6 \cdot 6H_2O$ sau 356,4 g/l $ZnSiF_6$. Răcirea soluției s-a făcut cu un amestec de gheață

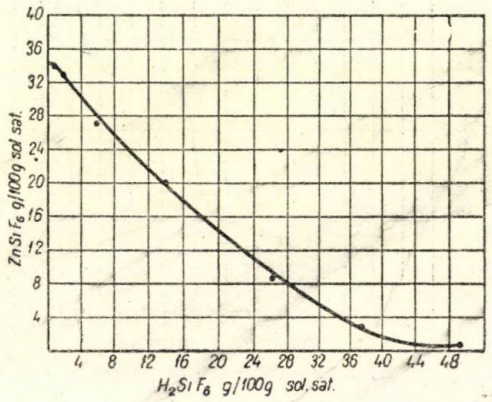


Fig. 4. Solubilitatea $ZnSiF_6$ în H_2SiF_6 la 20°C.

și sare, dar nu s-au obținut rezultate satisfăcătoare, din soluție depunînd numai 25 — 30% $ZnSiF_6 \cdot 6H_2O$ din cantitatea teoretică.

Rezultatele slabe se datoresc faptului că nu se poate obține o temperatură constantă de —0,8°C; or, o variație a temperaturii cu numai 1 — 2°C micșorează de la 90 la 70% randamentul teoretic de separare a cristalelor de $ZnSiF_6 \cdot 6H_2O$. Nu s-a mai insistat asupra acestor încercări, întrucît nu se întrevede posibilitatea realizării industriale a unei temperaturi riguros constantă de —0,8°C, indiferent de rezultatul încercărilor de laborator.

În acest caz, rămînea de luat în considerare doar concentrarea soluțiilor pînă la eliminarea completă a apei sau cristalizarea $ZnSiF_6 \cdot 6H_2O$ din soluții acide. Pe această din urmă cale s-au îndreptat încercările noastre.

Conform datelor din literatură, solubilitatea $ZnSiF_6 \cdot 6H_2O$ scade pe măsură ce crește concentrația soluției de H_2SiF_6 (fig. 4) și acest lucru a determinat efectuarea separării $ZnSiF_6 \cdot 6H_2O$ prin mărirea concentrației în H_2SiF_6, adică prin absorbția SiF_4 în soluții de fluosilicat de zinc.

În acest scop, s-a preparat o cantitate de 2 l fluosilicat de zinc, pornind de la H_2SiF_6 de 11,02% și ZnO tehnic de 98,2% în condițiile stabilite anterior:

Tabela 5, 6, 7.

Nr încercărilor	Analiza soluției înainte de prima absorbție			Creșterea concentrației în SiF_6 după prima absorbție, g/l	Cantitatea de $ZnSiF_6 \cdot 6H_2O$ obținută, g	Analiza $ZnSiF_6 \cdot 6H_2O$ obținut			Analiza soluției după prima absorbție și neutralizare			
	$ZnSiF_6 \cdot 6H_2O$ g/l	HF, g/l	ZnF_2, g/l			SiO_2, %	$ZnSiF_6$ $6H_2O$ %	ZnF_2, %	HF, g/l	$ZnSiF_6$ $6H_2O$ g/l	HF, g/l	ZnF_2, g/l
1	271,56	5,14	—	30,82	20,4	5,21	92,7	0	1,83	490,07	6,27	—
2	251,56	5,14	—	84,96	31,2	5,86	93,3	0	1,7	558,93	6,14	—

Tabela 6 (a doua absorbție)

	După prima absorbție și neutralizare											
1	490,07	6,37	—	87,6	35,0	7,9	91,1	—	1,02	615,63	8,22	—
2	558,93	6,14	—	86,28	34,6	8,1	90,6	—	1,31	656,42	7,76	—

Tabela 7 (a treia absorbție)

	După a doua absorbție și neutralizare				*Analiza $ZnSiF_6 \cdot 6H_2O$ obținut*				
1	615,63	8,22	—	21,7	18,9	3,21	94,82	—	1,6
2	656,42	7,76	—	22,0	21,2	3,32	95,1	—	1,27

— 10% exces H_2SiF_6;
— timp de adăugare (neutralizare) 15 min;
— timp de agitare (după neutralizare) 30 min.

După neutralizare, soluția ce conținea 271,56 g/l $ZnSiF_6 \cdot 6H_2O$ și o aciditate exprimată în HF = 5,14 g/l a fost utilizată în încercările efectuate mai departe.

Tetrafluorura de siliciu în stare născîndă s-a preparat din 30 g CaF_2, 25 g SiO_2 și 150 ml H_2SO_4 (de 5 : 1).

S-a lucrat pe probe de 300 ml soluție de fluosilicat de zinc, în care s-a barbotat SiF_4 în stare născîndă și apoi s-a determinat creșterea concentrației în H_2SiF_6. În funcție de această creștere s-a făcut neutralizarea cu ZnO în condițiile arătate mai sus. După neutralizare și analiză, soluția servește a a doua absorbție.

— Fluosilicatul de zinc obținut în toate cazurile este comparabil cu acela preparat prin evaporare la sec (conținutul ridicat în silice nu deranjează).

— Spre deosebire de fluosilicatul obținut prin evaporare, cel obținut pe această cale nu conține ZnF_2 — din motivele menționate mai înainte.

Partea analitică a problemei nu a necesitat un studiu deosebit pentru analizele materiilor prime — analize ce s-au executat după metode clasice volumetrice și complexometrice (ZnO). În schimb, pentru produsul finit metoda clasică era greoaie și de durată și aceasta a făcut să se caute o rezolvare

Tabela 8, 9, 10

Nr încercărilor	Analiza soluției înainte de prima absorbție			Creșterea concentrației în H_2SiF_6 după prima absorbție, g/l	Cantitatea de $ZnSiF_6 \cdot 6H_2O$ obținută, g	Analiza $ZnSiF_6 \cdot 6H_2O$ obținut				Analiza soluției după prima absorbție și neutralizare		
	$ZnSiF_6 \cdot 6H_2O$ g/l	HF, g/l	ZnF_2, g/l			SiO_2, %	$ZnSiF_6 \cdot 6H_2O$ %	ZnF_2, %	HF, %	$ZnSiF_6 \cdot 6H_2O$ g/l	HF, g/l	ZnF_2, g/l
Tabela 8 (prima absorbție)												
1	542	12,0	9,00	35	29,5	5,03	93,6	0,3	1,3	693,5	10,0	5,00
2	542	12,0	9,00	26,45	30	4,84	93,2	0,4	1,2	670	9,95	4,82
3	542	12,0	9,00	4,32	10,1	5,1	92,5	0,3	1,4	635,65	8,85	5,3
S-a spart balonul în care se prepara SiF_2 în timpul absorbției												
Tabela 9 (a doua absorbție)												
	După prima absorbție și neutralizare											
1	693,5	10,0	5,00	43,1	30	3,2	95,8	—	0,95	760	6,16	—
2	670	7,95	4,82	45,5	28	3,0	96,2	—	0,85	760	8,2	—
3	635,65	8,85	5,3	48,0	31	2,98	95,4	—	1,02	776	9,1	—
Tabela 10 (a treia absorbție)												
	După a doua absorbție și neutralizare											
1	760	6,16	—	46,8	20	4,03	94,8	—	1,27			
2	760	8,2	—	41,8	23	4,21	94,3	—	1,30			
3	776	9,1	—	46	22	3,90	95,1	—	1 04			

Dacă în timpul absorbției se depun cristalele de $ZnSiF_6 \cdot 6H_2O$, acestea se separă prin filtrare înainte de neutralizare.

S-au făcut în medie 2 — 3 asemenea recirculări și rezultatele obținute sînt redate în tabelele 5, 6 și 7.

Din tabelele 5, 6 și 7 se pot trage următoarele concluzii:

a) Absorbția SiF_4 în soluție de fluosilicat de zinc a decurs în condiții normale, cu randamente de absorbție de circa 50% (pentru o singură treaptă).

b) Fluosilicatul de zinc obținut în acest caz a avut un conținut în SiO_2 de circa 2—3 ori mai mare decît cel obținut prin evaporare, fapt care nu împiedică utilizarea sa ca agent de fluoatizare.

c) Rezultatele încercărilor 1 și 2 sînt comparabile, ceea ce arată o reproductibilitate a determinărilor.

Produsul obținut nu conține ZnF_2, deoarece acesta rezultă la hidroliza $ZnSiF_6 \cdot 6H_2O$ prin evaporare, iar în cazul de față, această operație nu are loc.

Conținutul în HF al fluosilicatului de zinc este ceva mai mare decît în cazurile celelalte (0,5 — 1%), însă acest fapt nu deranjează cu nimic.

Într-o altă serie de încercări s-a utilizat o soluție de fluosilicat de zinc, care în prealabil a fost concentrată prin evaporare pînă la următoarea compoziție:

$ZnSiF_6 \cdot 6H_2O$	= 542 g/l
ZnF_2	= 9 g/l
HF	= 12 g/l

Întrucît proba a fost concentrată prin încălzire, o cantitate mică de $ZnSiF_6 \cdot 6H_2O$ a hidrolizat, fapt care explică prezența ZnF_2 și a unei cantități mai mari de HF. Toate celelalte condiții de lucru privind absorbția, neutralizarea, filtrarea etc., s-au menținut aceleași ca în încercările precedente (s-a lucrat însă cu probe de 100 ml).

Rezultatele obținute sînt redate în tabelele 8, 9, 10.

Comparînd rezultatele încercărilor trecute în tabelele 5, 6, 7 cu cele din tabelele 8, 9, 10, se pot trage următoarele concluzii:

— Rezultatele obținute sînt comparabile și arată că absorbția SiF_4 în soluție de $ZnSiF_6 \cdot 6H_2O$ decurge în condiții bune, indiferent de concentrația inițială a soluției de fluosilicat de zinc.

nouă. S-a ajuns a se stabili o metodă volumetrică, rapidă și precisă, asupra căreia nu insistăm însă, pentru că a făcut obiectul unei comunicări anterioare.

Concluzii generale

Studiul prezentat arată că respectînd următoarele condiții de lucru:

— neutralizarea în mediu acid (exces de 10% H_2SiF_6);

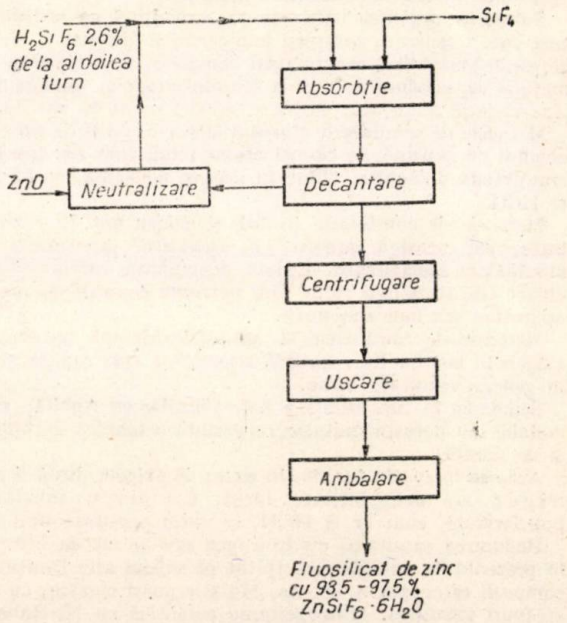


Fig. 5. Fabricarea $ZnSiF_6 \cdot 6H_2O$ în instalația de Na_2SiF_6.

— timp de neutralizare sub agitare — 45 min (din care în primele 15 min se adaugă ZnO);

— temperatură de evaporare = 100 — 105°C, se obține un produs de următoarea compoziție chimică :

$ZnSiF_6 \cdot 6H_2O$	93,5 — 97,5 % ;
ZnF_2	0,25 — 0,52 % ;
HF (aciditate liberă,)	0,72 — 1,2 % ;
SiO_2	1,7 — 2,98 %.
Umiditate	1,25 — 4,5 %

cu randamente în $ZnSiF_6 \cdot 6H_2O$ cuprinse între 94,7 și 99,5 % și randamente în H_2SiF_6 între 88 și 99,5 % ;

— s-a constatat influența favorabilă a prezenței silicei, la concentrare, care mărește randamentul în fluosilicat de zinc cu 2 — 3 %, dar care diluează cu mult produsul finit;

— separarea cristalelor prin răcire s-a dovedit a fi greu de realizat ; rămîne de luat în considerație evaporarea completă la temperaturi care să nu depășească 105°C și cristalizarea din soluții acide (cu H_2SiF_6) ;

— separarea cristalelor din soluții acide (obținute prin absorbția SiF_4 în soluții de $ZnSiF_6 \cdot 6H_2O$) decurge în condiții bune, produsele fiind asemănătoare cu cele obținute prin concentrare și evaporare la sec (cu excepția conținutului în SiO_2 care este aproape dublu).

În acest caz, excesul de H_2SiF_6 la neutralizare se poate reduce la 5 % pentru că se elimină operația de evaporare, care generează fenomenul de hidroliză ;

— procedeul de separare a fluosilicatului de zinc, prin mărirea concentrației în acid, se poate aplica în instalația de fluosilicat de sodiu, uzina „Petre Poni", fără modificări ale instalației existente. Schema tehnologică se redă în fig. 5, și bilanțul de materiale în fig. 6. Procesul poate fi condus în așa fel încît să rezulte cristale sau soluție concentrată care poate fi livrată și utilizată ca atare ;

— utilizarea acidului fluosilicic de la uzina „Petre Poni" și a oxidului de zinc — deșeu de la rongalită —, în condițiile stabilite, dă rezultate comparabile.

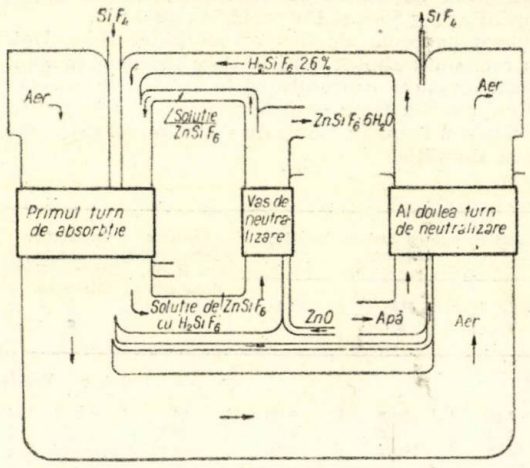


Fig. 6. Graficul bilanțului de materiale privind obținerea $ZnSiF_6$ în instalația de Na_2SiF_6.

Fluosilicatul de zinc este mai puțin corosiv decît cel de sodiu (din reacție nerezultînd HCl ca la Na_2SiF_6). Materialele de construcții folosite pot fi aceleași ca și în cazul fluosilicatului de sodiu și anume oțel obișnuit cauciucat sau bachelitizat.

1717/63

DETERMINAREA CLORULUI TOTAL ORGANIC CU AMIDURĂ DE SODIU ÎN PRODUSELE DE COMBATERE A DĂUNĂTORILOR ÎN AGRICULTURĂ

Ing. A. Velniceriu și Lucia Maria Gavăt

Reactivitatea diferită a halogenilor din moleculele organice nu permite o extindere și utilizare a unor metode universal aplicabile pentru determinarea acestora.

Substanțe organice utilizate în agricultură ca antidăunători sînt, în general, compuși halogenați și în special derivați clorurați prezentînd reactivități deosebite, și extinderea unei metode de scindare rapidă a clorului organic, atrage după sine variația condițiilor de lucru respective, de la caz la caz.

Metodele de scindare a clorului labil cu solutii de hidroxizi alcalini nu cuprind de obicei clorul total, care are grade de reactivitate deosebite, chiar în aceeași moleculă, ca în DDT și HCH.

Metodele de combustie în tub și oxigen pot da rezultate bune, dar acestea pretind o aparatură laborioasă și o manipulare specializată. Există nenumărate lucrări al căror obiect este stabilirea celor mai potrivite condiții de lucru și aparatura cea mai adecvată.

Metodele de combustie în spațiu închis sub presiune de oxigen în bomba Parr sau Wurtzschnitt sînt rapide și dau în general rezultate bune.

Scindarea în tub închis a halogenurilor cu $AgNO_3$, calciu metalic sau potasiu metalic, reprezintă o tehnică complicată și de durată.

Arderea în spațiu închis, în exces de oxigen, după Schöniger are aplicabilitate largă, dar pentru substanțele policlorurate, cum ar fi HCH, se obțin rezultate mai mici.

Reducerea catalitică cu hidrogen sau hidrat de hidrazină în prezență de paladiu precipitat pe suport este limitată de compușii ce conțin S, P, As, Hg și grupări cianice, ca fiind otrăvuri catalitice. Hidrogenarea catalitică cu Ni-Raney, în afară de limitarea otrăvurilor catalitice, nu este aplicabilă la compușii aromatici cu excepția fenolilor.

Arderea substanței dizolvată într-un combustibil lipsit de halogeni, într-o lampă standardizată, prezintă dificultăți de tehnică la arderea substanțelor policlorurate și nu reprezintă o metodă suficient de rapidă.

Calcinarea cu substanțe și amestecuri dezagregante sau oxidante este limitată de volatilitatea compusului clorurat, respectiv și de creșterea conținutului de clor în moleculă.

Reducerea cu sodiu și alcool etilic după Stepanov, o metodă cu largă aplicabilitate pentru determinarea clorului organic, este limitată de caracterul reactivității clorului organic în moleculă. În afară de alcoolul etilic preconizat inițial, s-au utilizat și alți alcooli superiori, în scopul scurtării duratei de determinare și a extinderii metodei. Eroarea acestor determinări este uneori destul de mare din cauza volatilității compușilor respectivi. În practică a intrat reducerea cu sodiu și alcool izopropilic.

Reducerea cu sodiu într-un solvent a dus la ideea folosirii altor medii cu hidrogen activ, decît alcoolii. Astfel, s-a preconizat reducerea cu sodiu metalic și bifenil în amestec cu diferiți solvenți, obținîndu-se rezultate bune, dar cu erori de determinare de ordinul reducerii cu alcoolați de sodiu. Reducerea cu sodiu și naftalină în atmosferă de azot și solvenți organici nu se bucură de aplicabilitate largă ; diferitele variante ale aceste metode, ca utilizarea de etilenglicol și dimetil — sau dietileter sau tetrahidrofuran dă rezultate la compuși ca HCH, DDT, metoxiclor, aldrin, dieldrin, endrin, clordan și toxafen, dar nu se aplică la substanțele conținînd grupe de NO_2.

În general, aplicabilitatea metodelor de reducere cu sodiu metalic, enumerate mai sus, este limitată în ultima instanță de complexitatea reactivilor, volatilitatea compușilor supuși determinării în cazul utilizării temperaturilor ridicate sau a neaplicabilității universale la temperaturi ambiante.

Reducerea cu sodiu și amoniac lichid începe să fie aplicată din ce în ce mai mult, cu rezultate bune, datorită reactivității deosebite și condițiilor de lucru favorabile.

Astfel, lucrul cu amoniac lichid, la o temperatură sub punctul de fierbere (33—35°C), reduce practic pierderile prin volatilizare, chiar a substanțelor lichide mai volatile, permițînd deci o determinare mult mai exactă din acest punct de vedere.

Amoniacul lichid este un bun solvent pentru majoritatea substanțelor organice, posedînd și proprietăți ionizante excelente.

Soluțiile de metale alcaline în amoniac lichid sînt puternic reducătoare, ducînd în cele mai multe cazuri la o scindare rapidă a halogenilor din moleculele organice, indiferent de gradul de reactivitate al acestora. Dintre soluțiile metalelor alcaline, cele de sodiu sînt cele mai convenabile ca manipulare și suficient de corespunzătoare ca solubilitate, după cum rezultă din tabela 1.

Tabela 1

Metal alcalin	Temperatura, °C	Solubilitate, g/100 g NH_3
Li	— 63,5	10,69
	— 33,2	10,86
	0	11,32
Na	— 33,0	24,60
K	— 33,0	49,00

Tabela 2

Clorura alcalină	Solubilitate, g/100 g soluție
LiCl	1,43
NaCl	11,37
KCl	0,132

Prin dizolvarea metalului alcalin în amoniac lichid se formează amidura de sodiu, conform reacției :

$$NH_3 + Na \rightarrow NaNH_2 + {}^1/_2 H_2$$

ionul de amidură provenind din ionizarea reversibilă

$$NH_3 \rightleftharpoons H^+ + NH_2^-$$

sau din autoionizarea

$$2NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+ + NH_2^-$$

ce are ca urmare proprietățile reducătoare deosebite ale soluțiilor de sodiu în amoniac lichid.

Stabilitatea soluțiilor de metale alcaline în amoniac lichid descrește cu sporirea greutății atomice respective ; dacă soluțiile de sodiu sînt stabile chiar luni de zile, cele de cesiu se descompun repede.

Solubilitatea clorurilor de metale alcaline conform tabelei 2 este favorabilă pentru clorura de sodiu.

Din considerarea solubilității sodiului metalic și a clorurii de sodiu în amoniac lichid, rezultă avantajul tehnicii de lucru cu soluții de amidură de sodiu.

Efectul acțiunii reducătoare a amidurii de sodiu se manifestă prin ruperea legăturii carbon-halogen. Halogenul este trecut în halogenura de sodiu respectivă, iar restul organic poate suferi o varietate de reacții de la caz la caz. Două reacții predomină la tratarea hidrocarburilor parafinice halogenate cu soluții de sodiu în amoniac, și anume :

$$2Al-Hlg + 2Na + NH_3 \rightarrow Al-H + Al-NH_2 + 2NaHlg$$

$$Al-Hlg + 2Na + NH_3 \rightarrow Al-H + NaNH_2 + NaHlg$$

se formează hidrocarbura parafinică și aminică respectivă. În continuare, hidrocarbura și amina pot forma o olefină prin acțiunea amidurii de sodiu. Astfel, din clorura de metil se obține în special metan și iodură de metil, metan și metilamină.

Reacțiile arilhalogenurilor sînt mai complicate fiind însoțite, pe lîngă reduceri, și de polimerizări.

Halogenurile nesaturate suferă dehalogenări cu formarea hidrocarburii nesaturate respective.

Polihalogenurile suferă dehalogenări, reduceri și uneori duc la formarea de cianuri :

$$=C\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix} \xrightarrow[-2NaCl]{+NaNH_2} =C\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} \xrightarrow{-NH_3}$$

$$=C=NH \xrightarrow[+NaNH_2]{-NH_3} NaCN$$

În decursul aminărilor cu amidură de sodiu s-au observat și transpoziții.

Utilizarea amidurii de sodiu pentru declorurări cantitative a fost preconizată și apoi introdusă ca metodă pentru determinare, lucrînd în vase speciale, răcite la exterior cu un amestec de acetonă și zăpadă carbonică.

Pentru substanțele insolubile în amoniac lichid, s-au obținut rezultate mai puțin însemnate, ca urmare a nedesăvîrșirii reacției, chiar prelungind timpul respectiv de reacție.

Pentru compușii insolubili s-a preconizat utilizarea concomitentă cu amoniac a solvenților, ca : solvenți ca butilamina, dimetil-acetatul și — în ultimul timp — eterul etilic, lucrînd în vase de borosilicat în care se și titrează. Excesul de sodiu se recomandă a fi distrus cu azotat de amoniu și amoniac lichid.

După diferite tehnici s-au determinat : acidul tricloracetic, para-diclorbenzenul, hexacloretanul, hexaclorbenzenul, aldrina, dieldrina, endrina, toxafenul, clordanul, heptaclorul, lindanul și DDT-ul.

În cele ce urmează, pe baza celor expuse mai sus, s-a considerat metoda reducerii cu sodiu și amoniac lichid ca fiind una dintre metodele cele mai convenabile ca rapiditate și execuție.

Urmărind o aplicabilitate cît mai generală, în lucrare s-a utilizat o tehnică simplificată de lucru în scopul de a găsi condiții universal aplicabile pentru produsele de protecție a plantelor, clorurate.

Aparatura preconizată în prezenta lucrare, pentru reducerea cu amidură de sodiu, constă dintr-un vas Dewar, butelie de NH_3 lichid prevăzută cu ventil Rossignol, așezată în poziție orizontală pînă la verticală în jos și o suflantă drept sursă de curent de aer.

În ceea ce privește modul de lucru, proba de substanță organică solidă ce conține 0,001 echivalenți clor se dizolvă în vasul Dewar prin adaosul de NH_3 lichid în porțiuni de cîte 1 ml, sub agitare continuă, evitînd urcarea soluției pe pereții vasului. Solvirea probei se observă de la distanța de cel puțin 50 cm, porțiunile nesolvite fiind suficient vizibile în vasul Dewar. Probele lichide se cîntăresc într-o fiolă închisă ce se așază în vasul Dewar ; după adaosul de 3—5 ml amoniac lichid, fiola se sparge cu ajutorul unei baghete care se spală în același vas cu NH_3 lichid. În ambele cazuri, pentru solvirea probei se utilizează pînă la 10 ml NH_3 lichid.

După solvirea completă a probei (2—3 min) se adaugă treptat în porțiuni mici, aproximativ 1 g sodiu metalic, curățat în prealabil de oxizi.

La început, soluția se colorează în albastru închis datorită formării amidurii de sodiu, $NaNH_2$; pe măsura adaosului de sodiu metalic, soluția devine treptat mai vîscoasă, ajungînd la consistența de pastă și tinzînd spre deschiderea culorii pînă la alb.

Se mai adaugă NH_3 lichid, cîte 1—2 ml (în total 5—10 ml) pînă la fluidificare completă.

În măsura terminării reacției, soluția se decolorează aproape complet și tinde a se limpezi. Limpezirea se poate ajuta prin adaosul de încă 3 — 5 ml NH_3 lichid.

Majoritatea excesului de NH_3 lichid din vasul Dewar se evacuează prin introducerea cu atenție a unui curent de aer potrivit deasupra soluției, astfel ca aceasta să nu fie proiectată pe pereții vasului. În timpul acestei operații, pereții vasului încep a se acoperi în vecinătatea soluției cu gheață, iar final

proba redusă este înglobată în pojghița de gheață ce s-a format.

Toate manipulările cu NH_3 lichid, cît și vaporizarea acestuia, se fac în spațiu deschis, sau într-o nișe cu tiraj bun.

Gheața și proba redusă se solvă în apă distilată și se trece într-un balon de titrare sau cotat, titrîndu-se corespunzător

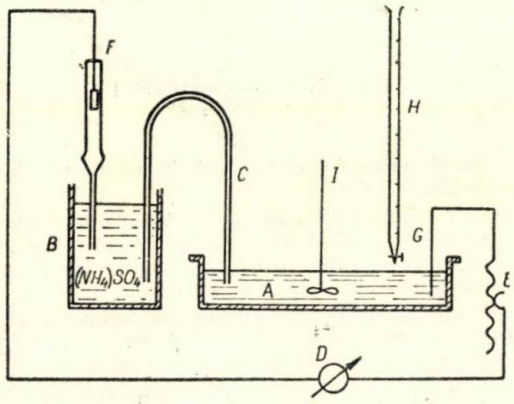


Fig. 1. *A* – vas de titrare; *B* – vas intermediar cu soluție saturată de $(NH_4)_2SO_4$; *C* – punte de legătură; *D* – milivoltmetru; *E* – rezistență reglabilă; *F* – electrod de calomel saturat; *G* – electrod de Ag; *H* – biuretă de titrare; *I* – agitator.

cu soluția $AgNO_3$ 0,1 *n* în prezență de alaun fero-amoniacal după V o l h a r d, în prealabil neutralizîndu-se și acidulîndu-se slab cu soluție HNO_3 1/3.

Uneori soluțiile obținute sînt slab colorate în galben-brun și în acest caz se preferă titrarea potențiometrică. În acest caz, soluția amoniac-alcalină se neutralizează și se acidulează slab cu soluție H_2SO_4 10%.

Titrarea potențiometrică s-a efectuat cu electrozi de calomel, cu punte intermediară de soluție $(NH_4)_2SO_4$ saturat și de argint, în serie cu un milivlotmetru cu spot luminos avînd caracteristicile $R_i = 222$ kΩ/v și $R_{gr} > 9\,000$ Ω (fig. 1). În circuit se montează și o rezistență adecvată pentru sensibilitate. Toate determinările din această lucrare s-au efectuat potențiometric.

Titrul soluției de $AgNO_3$ 0,1 *n* se determină cu NaCl în soluție de $(NH_4)_2SO_4$ 20%, acidulată slab cu H_2SO_4 10%. Punctul de echivalență corespunde cu saltul brusc al potențialului, lucrînd cu adaosuri egale de reactiv.

După această tehnică s-au obținut rezultatele expuse în tabela 3 pentru insecticidele, fungicidele și ierbicidele cloruRate și intermediari de fabricație perfect solubili în NH_3 lichid.

Comparativ cu metoda reducerii cu amidură de sodiu, s-au efectuat și determinări după metoda S t e p a n o v modificată cu alcool izopropilic. Tratarea tetraclorchinonei în aceste condiții duce la soluții colorate în nuanțe roșii, ceea ce face posibilă numai titrarea potențiometrică a ionului clor.

Pentru compușii ce conțin și sulf în moleculă, proba înainte de neutralizare și acidulare se fierbe sub reflux cîteva minute, cu 5 — 10 ml perhidrol 30% adăugat în porțiuni succesive, în vederea aducerii sulfului organic sub formă de ioni SO_4^{2-}. În continuare, după răcire, se titrează sau se aduce la balon cotat după caz, urmînd apoi acidularea cu soluție HNO_3 1—3, pentru titrarea după V o l h a r d sau cu soluție H_2SO_4 10% pentru titrarea potențiometrică.

Cu această tehnică s-au obținut rezultate comparative cu metoda S t e p a n o v modificată, din tabela 4.

Tabela 3

Nr. crt.	Denumirea	Clor %		
		teoretic	amidură	Steranov modificat
1	Acid 2,4-diclor-fenoxiacetic (2,4—D), p.t. 140—141°C	32,12	32,1	21,0—29,0
2	Acid 2,4,5-triclor-fenoxiacetic (2—4—5T) p.t. 154—155°C	41,61	41,2—41,6	25,6—36,7
3	Acid 4-clor-fenoxiacetic, p t 159—160°C	19,01	19,0	16—18,5
4	Hexaclorbenzen (HcB), p. t. 224—225°C	74,68	74,6	—
5	Hexaclor-etan, p.t. 185°C	89,68	89,6—89,7	60—80
6	Acid monocloracetic p. a.	37,53	37,4	36,8—37,8
7	Acid tricloracetic p. a. (cu 3 moli H_2O)	48,93	48,8—49	46,5—49,3
8	Cloral hidrat p. a.	64,32	64,2	—
9	Monoclorbenzen p. a.	31,52	31,5	25—27
10	1,2,4-triclorbenzen, p. t. 213°C	58,64	58,4—58,7	27—40
11	3,5-dinitro 1,2,4-triclorbenzen p. t 110—112°C	39,19	38,9—39,3	30—35
12	Tetraclor-chinonă (cloramil) p. t. 290°C	57,69	57,8	—
13	*p*-clorfenol p. t. 41—45°C	27,62	27,5—27,8	18
14	2,5-diclorfenol p. t. 57—58°C	43,52	43,4	36
15	*m*-cloranilină	27,81	27,7—27,9	—
16	1,3 bis (2,2,2-triclor-1-hidroxietil) uree, p. t 194°C	59,84	59,7—59,8	57,8
17	O,O-dimetil-1-hidroxi-2-triclormetil fosfonat (Diptorex) p. t. 78—79°C	41,33	41,4	38,7

Tabela 4

Nr. crt.	Denumirea	Clor, %		
		teoretic	amidură	Stepanov modificată
1	Perclor-metil-mercaptan, p. f. 152°C	76,29	75,9—76,4	74,8—77,0
2	Triclor-metil-tio-tetrahidro-ftalimida (Captan) p. t. 172°C	35,65	35,5—36,3	35—37
3	Ester dietilic al acidului clor-tiofosforic, p. f. 48—52°C (2 mm)	18,81	18,7—18,8	17—19,7
4	Ester etilic al acidului diclor-tiofosforic, p. f. 68°C (10 mm)	39,63	39,5—39,8	38,8—40,6

Pentru compușii cu solubilitate mai mică în NH_3 lichid, este indicată prelungirea timpului de reacție cu amidură de sodiu, eventual cu mărirea cantității de NH_3 lichid și sodiu metalic. În general însă, rezultatele obișnuite în acest fel sînt mai mici. Se pot obține rezultate la fel de bune ca pentru compușii solubili direct în NH_3 lichid, dacă se utilizează solvenți ca butilamină, dimetilacetal sau eter etilic.

Încercînd diferiți solvenți, am observat că unii se solidifică la adaosul de NH_3 și nu se mai dizolvă practic. Acest fapt face inaplicabilă utilizarea solvenților respectivi. Pentru a putea trage o concluzie care să permită alegerea de solvenți adecvați, s-au încercat solvenții uzuali ca miscibilitate cu NH_3 lichid; concluziile respective rezultă din tabela 5.

Tabela 5

Nr. crt.	Solvent	p. t. °C	Soluție NH_3 lichid
1	Benzen	+ 6	nu
2	Toluen	— 96	da
3	*o*-Xilen	— 27	nu
4	*m*-Xilen	— 54	da
5	*p*-Xilen	+ 15	nu
6	Xilen tehnic	sub—40	da
7	Metanol absolut	— 98	da
8	Etanol absolut	—114	da
9	*n*-Hexan	— 94	da
10	Eter de petrol p.f. 35—40°C	sub —80	da
11	Eter etilic	—117	da
12	Dioxan	+ 10	nu
13	Metil-etil-cetonă	— 86	da

Din cuprinsul tabelei 5 se observă că solvenții cu puncte de topire sub punctul de fierbere al amoniacului (33—35°C) sînt perfect miscibili, deci compatibili din acest punct de

vedere cu NH_3 lichid, putînd fi utilizați pentru determinări de clor total la compușii insolubili în NH_3 lichid.

Tabela 6

Nr. crt.	Denumirea	Solvent	Clor, %		
			teoretic	amidură	Stepanov modificat
1	α-Hexaclorciclohexan p. t. 159–160°C	Eter	73,14	73,1–73,2	72,8–73,8
2	β-Hexaclorciclohexan, p. t. 310°C	Eter	73,14	73,1–73,2	72,8–73,8
3	γ-Hexaclorciclohexan p. t. 112–113°C	Eter	73,14	73,1–73,2	72,8–73,8
4	δ-Hexaclorciclohexan p. t. 138–139°C	Eter	73,14	73,1–73,2	72,8–73,8
5	Hexaclorciclohexan tehnic, p. t. 120–122°C	Eter	–	69,5	68–70
6	*p*-Diclorbenzen p. t. 53°C	Eter	48,26	48,2–48,3	–
7	Pentaclorbenzen p. t. 231–232,5°C	Eter	70,83	71	–
8	Pentaclor-nitro-benzen p. t. 142–145°C	Eter	60,05	60–60,5	–
9	Pentaclor-fenol, p. t. 190–192°C	Eter	66,57	66,8	–
10	*m*-Clor-fenil izopropilcarbamat (Cl-IPc'. p. t. 40–42°C	Eter	16,60	16,4–16,8	15,8–17,0
11	DDT-izomer *pp'*, p. t. 109–110°C	Eter	50,07	50	49,3–51,5
12	DDT tehnic	Eter	–	51,3	50–52
13	Hexaclorciclopentadienă tehnică	Eter	–	77,3	76,5–77,5
14	Ester izopropilic 2–4 D, p. f. 139–140°C (1 mm)	Eter	26,96	26,8	18–20
15	Ester butilic 2–4 D, p. f. 146–147°C (1mm)	Eter	25,60	25,7	18–20
16	Ester izopropilic 2–4–5 T, p. f. 139–140°C (1 mm)	Eter	35,77	35,6	20–25
17	Ester butilic 2–4–5 T p. f 158–162 (0,4–0,5 mm)	Eter	34,16	34,0–34,3	20–25
18	4,5,6,7,8,8-hexaclor-–4,7–endometilen 3 a (Clorden), p. t. 152–154°C	Eter	62,8	62,5	62,5–63,5
19	2-clor-4,6-bis-etil-amino-sin-triazin (Simazin), p. t. 225–227°C	Dioxan	17,59	17,3–17,7	17–18
20	Clordan tehnic	Eter	–	68,5	68–68,7

Proba de substanță solidă se dizolvă perfect în 5 — 10 ml solvent, după care se adaugă NH_3 lichid, iar fiola cu proba lichidă se sparge abia după adaosul de solvent și NH_3 lichid. În continuare, tehnica de lucru este aceeași ca și în cazul neutilizării de solvent cu remarca necesității unei agitări foarte bune și dublarea timpului de reacție cu sodiu metalic. Cu ocazia eliminării excesului de NH_3, se elimină pe cît posibil și cea mai mare parte de solvent, iar titrarea clorului scindat se face în stratul apos. După această tehnică s-au obținut rezultatele din tabela 6.

Utilizarea de acetonă duce la soluții colorate în galben, în care caz, pentru titrarea ionului de clor se aplică metoda potențiometrică.

Pentru substanțele ce conțin sulf în moleculă, proba înainte de neutralizare și acidulare se fierbe sub reflux cu perhidrol 30 %, la fel ca în cazul compușilor solubili direct în NH_3 lichid. Tabela 7 cuprinde rezultatele comparative în acest caz.

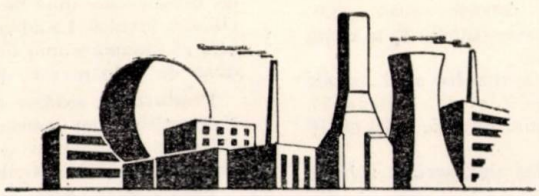
Tabela 7

Nr. crt.	Denumirea	Clor, %		
		teoretic	amidură	Stepanov modificat
1	Benzen-sulfoclorură, p.f.252°C	20,11	19,8–20,2	18,5–21,3
2	*p*-Clor-benzen-sulfoclorură, p. f 52°C	33,64	33,3	32–36
3	*p*-Clor-fenil-sulfonă (Sulfenonă), p. t. 95°C	14,00	14,3	13,8–15,2
4	Esterul *p*-clor-fenil al acidului *p*-clor-benzen-sulfonic (Ovotran), p. t. 86°C	23,35	23,3	22–23,6

Datorită avantajelor ce le prezintă, această metodă a fost utilizată pentru controlul proceselor de clorurare a acizilor: fenoxiacetic, 2-metil-fenoxiacetic și 2,5- diclorfenoxiacetic, cu rezultate satisfăcătoare în ceea ce privește rapiditatea determinărilor respective. Determinările cu amidură de sodiu se pot extinde și la alte procese de clorurare în condițiile indicate în prezenta lucrare.

În concluzie, în prezenta lucrare se expune o metodă de determinare a clorului total organic, comportînd o tehnică simplificată și universal aplicabilă, cu posibilitatea de extindere datorită utilizării de solvenți și a titrării potențiometrice a ionului clor.

La realizarea acestei lucrări și-au dat concursul tov. Ionescu Mihai și Ionescu Ileana, *contribuind la efectuarea determinărilor necesare.*



OBȚINEREA ACIZILOR BIBAZICI ALIFATICI PRIN OXIDAREA PROFUNDĂ A PARAFINELOR

Conf. I. Drimuș și ing. Francisca Segal

Acizii bibazici constituie una dintre materiile prime necesare pentru fabricarea plastifianților, a unor mase plastice și fibre sintetice. Dezvoltarea rapidă a acestor ramuri industriale reclamă noi și noi cantități de acizi bibazici.

Marea majoritate a acizilor bibazici folosiți actualmente în industrie, ca : acidul adipic (din ciclohexan), acidul ftalic (din naftalină), acidul tereftalic (din para-xilen), acidul sebacic (din ulei de ricin) au baza de materii prime limitată sau chiar deficitară.

Parafina în schimb, în special cea separată din motorine prin cristalizare extractivă, se poate obține în cantități mai mult decît suficiente și la prețuri convenabile.

Dintre produsele de oxidare profundă a parafinelor se pot separa cu randamente interesante, în afară de numeroase alte produse, acizi bibazici de la doi pînă la zece atomi de carbon și chiar mai înalți. O gamă așa de largă de acizi bibazici va permite desigur fabricarea unor mase plastice, fibre sintetice și plastifianți cu proprietăți dirijate, în funcție de lungimea catenei acidului bibazic utilizat.

Prin oxidarea obișnuită a parafinelor se obține un amestec de acizi alifatici monocarboxilați cu 1—26 atomi de carbon în moleculă, care și-au găsit utilizări practice din cele mai interesante în funcție de lungimea catenei.

În cazul oxidării profunde a parafinelor nu se vor putea obține acizi bibazici tot așa de lungi ca acizii monobazici, din cauza ruperii mai accentuate a catenelor.

Cîteva considerații privind fabricarea acizilor bibazici

Există numeroase metode de preparare a acizilor bibazici care, deși dau randamente bune și produse pure, nu se pot utiliza în industrie, din motive economice. De exemplu :

— Hidroliza dinitrililor alifatici obținuți din derivați dihalogenați și cianură de sodiu.

— Hidroliza nitrililor acizilor obținuți din acizi grași nesaturați prin halogenare și tratare cu cianură de sodiu.

În ceea ce privește metodele care transformă prin oxosinteză anumite produse nesaturate (acizi nesaturați sau acetilene) în acizi bibazici, acestea n-au trecut încă peste o verificare industrială satisfăcătoare.

Mai interesante sînt metodele oxidative care se pot clasifica în funcție de agentul de oxidare întrebuințat. Cele care utilizează apă oxigenată, permanganat de potasiu sau alte chimicale oxidante sînt mai puțin folosite. Și în acest domeniu, ca și în alte ramuri ale industriei chimice, se tinde spre utilizarea din ce în ce mai mult a celui mai ieftin oxidant, care este aerul sau oxigenul.

Actualmente, industria prepară acizi bibazici alifatici prin metode oxidative folosind oxidarea ciclohexanului cu aer și apoi cu acid azotic, la acid adipic, obținîndu-se în cantități mai mici acid glutamic, succinic și oxalic.

Literatura recentă indică obținerea prin oxidarea acidului ricinoleic cu HNO_3 a acizilor azelaic, suberic, pimelic, glutaric și succinic. După constatările noastre (tabela 8) se obțin aproape numai acizi suberic și azelaic.

Din oxidarea acidului oleic cu HNO_3 rezultă acid azelaic și acid suberic, fapt pe care l-am constatat și noi (tabela 8). S-a observat că se obțin și cantități mai mici de acizi cu 10 și 11 atomi de carbon.

Din oxidarea acidului linoleic se obține acid azelaic, suberic și sebacic.

Literatura recentă indică obținerea de acizi bibazici cu 11—12 atomi de carbon prin oxidarea cu acid azotic a acidului ricinoleic hidrogenat.

În ceea ce privește oxidarea acizilor alifatici saturați și a parafinelor la acizi bibazici, primele încercări s-au făcut încă în secolul trecut. Lucrări recente arată că prin oxidarea parafinelor la 10 at și la 150°C cu aer (catalizator naftenat de Mn, cocatalizator neindicat) se obține o masă cu indice de saponificare 600—620 mg KOH, compusă dintr-un amestec (complicat) de acizi bibazici cu 3—10 atomi de carbon, dimeri și trimeri de aldehido-acizi etc. Produsele respective sînt recomandate pentru înlocuirea anhidridei ftalice. Cercetările au fost efectuate în fază de laborator și pilot.

Menționăm încă oxidările efectuate cu acid azotic asupra acizilor saturați. S-au obținut amestecuri de acizi monobazici inferiori și bibazici.

După constatările noastre, din acid stearic, prin oxidare cu acid azotic se obține în special acid sebacic, precum și acizi inferiori și superiori acidului sebacic (tabela 8).

Prin oxidarea puțin adîncă a parafinelor se formează în primul rînd monoacizi saturați. Prin oxidare mai adîncă, monoacizii odată formați se oxidează, probabil mai departe la bibazici (trecînd prin faze intermediare). Viteza și probabilitatea de oxidare la atomii de carbon secundari este mult mai mare decît la atomul de carbon primar, motiv pentru care în amestecul de reacție predomină produsele de degradare mono- și polifuncționale cu catene de diferite lungimi.

I. Oxidarea parafinelor cu oxigen

Lucrările noastre au fost efectuate pe parafine petrolifere românești cu punctul de topire 52°C conținînd un maximum de 10% izoparafine.

S-a folosit o instalație compusă dintr-un reactor de sticlă cu diametrul de 56 mm și $h = 420$ mm, prevăzut cu frită pentru barbotarea gazului și care era în legătură, pe de o parte, prin intermediul vaselor de siguranță și al unui debitmetru cu butelia de oxigen, iar pe de altă parte, cu condensatorul și trapele de răcire.

Încălzirea reactorului s-a făcut cu un bec de raze infraroșii și răcirea cu un curent de aer. Reacția este exotermă. Temperatura se menține la 162°C.

Catalizatorul se introduce în 2—3 fracțiuni. După 6—7 ore, reacția nu se mai menține exotermă nici la adaos de catalizator și atunci trebuie întreruptă, căci indicele de aciditate nu mai crește (vezi rezultatele în tabelele 1, 2, 3), ci are loc o puternică reacție de degradare, însoțită de degajare de oxigen și bioxid de carbon.

S-a constatat că parafina se oxidează relativ ușor pînă la indicele de saponificare 400—450 mg KOH ; pentru a atinge indicele de saponificare 600 mg KOH, trebuie lucrat numai cu parafine bine rafinate, deoarece urme de impurități împiedică reacția. Dispersia oxigenului trebuie să fie cît se poate de bună.

Folosind amestecuri de catalizatori de Mn, Co, Ca sau Pb s-au obținut rezultate asemănătoare atingîndu-se indici de saponificare pînă la 580 mg KOH, produsele fiind însă de culoare închisă. La adaos de anhidridă acetică, s-au obținut atît randamente mai bune în produs brut oxidat, cît și produse de culoare mai deschisă.

Produsul de oxidare (*I-a*) s-a supus unor extracții cu apă. Extracțiile s-au concentrat, obținîndu-se un lichid uleios (*II-a*) din care, prin ședere, se depun cristale. În tabela 1 sînt date caracteristicile fracțiunii solubile în apă.

Se constată că procentul de produs solubil în apă crește proporțional cu indicele de saponificare, păstrîndu-se întotdeauna o diferență marcantă între indicele de aciditate și indicele de saponificare (tabela 1).

Analiza cromatografică pe hîrtie a fracțiunii solubile în apă arată prezența acizilor bibazici alifatici, începînd de la acidul succinic pînă la acidul sebacic, însă după cum indică cromatograma, se găsesc în cantități mari acizii succinic pînă la suberic, homologii superiori ai acidului suberic găsindu-se în cantități mici (tabela 7).

La produsele cristaline, concentrația acizilor descreşte o dată cu creşterea lanțului de atom de carbon. Din cauza solubilității mai mari a acizilor cu număr impar de atomi de carbon, aceştia se găsesc în cantități mai mici ca cei pari.

Faza grasă, insolubilă în apă, reprezintă 40—50% față de parafina brută, avînd indicele de aciditate 200—240 şi indicele de saponificare 400—450, conținutul în nesaponificabile 6—7%, indicii de OH şi CO fiind mici.

II. Oxidarea cu acid azotic (HNO_3)

S-a studiat acțiunea acidului azotic asupra parafinei preoxidate cu aer sau oxigen, pînă la diverşi indici de aciditate.

S-a lucrat în general cu HNO_3 greutate specifică 1,4—1,45, catalizator vanadat de amoniu, la presiunea normală şi temperatura 70—90°C. Încercările cu HNO_3 cu greutate specifică peste 1,5 sînt greu de condus, reacția fiind exotermă şi avînd loc o spumare abundentă.

Cu HNO_3 de greutate specifică sub 1,5, reacția a putut fi uşor ținută sub control.

Reacția este exotermă şi temperatura se menține la 80°C. După reacție se separă stratul gras de soluția de HNO_3 (*I-a*). Soluția de HNO_3 s-a distilat la presiunea de 20 at; reziduul se antrenează cu vapori (se separă uleiul dacă se formează) şi după concentrare se lasă să cristalizeze; se filtrează.

Cristalele (*II*) se spală cu eter de petrol, apoi cu cloroform. Apele mame (*III*) de la cristalizare conțin substanțe organice şi acizi bibazici.

Din încercările făcute rezultă (tabelele 4, 5, şi 6).

Conversia utilă în produşi cristalini creşte cu indicele de aciditate al parafinei oxidate de la care s-a pornit.

Produsele cristaline conțin numai urme de azot în timp ce produsele grase conțin şi produşi cu azot (N = 1—2%).

Identificarea şi dozarea acizilor bibazici obținuți prin acțiunea acidului azotic asupra parafinei preoxidate s-au efectuat prin cromatografie pe hîrtie.

Analizîndu-se soluțiile de acizi bibazici în acid azotic (*I*), cristal le obținute după distilarea acidului azotic (*II*), precum şi filtratele cristalelor (*III*) (tabela 6), se observă următoarele:

1. În afara acidului malonic, care nu se găseşte în nici una din probe, se obțin toți acizii bibazici de la acidul oxalic pînă la acidul sebacic şi chiar deasupra.

2. Acidul succinic se obține în proporție mai mare decît ceilalți acizi. O dată cu creşterea numărului de atomi de carbon procentul acizilor descreşte aproape liniar (fig. 1) (şarjele 40 *I*, 41 *I* şi 42 *I*).

3. Proporția acizilor cu număr par de atomi de carbon este mai mare în cristale decît în filtrate, ceea ce se explică prin solubilitatea lor mică în apă față de acizii impari. În mod corespunzător, filtratele conțin proporții mai mari de acizi

Tabela 1

OXIDAREA PROFUNDĂ A PARAFINEI CU OXIGEN. INFLUENȚA CATALIZATORULUI

Debit oxigen = 320—360 l/kg/h T = 160—170°C Parafină 350 g

Nr. crt.	Catalizator 1—1,5 g, %	Durata oxidării, h	Parafină oxidată: parafină g, %	Parafină oxidată: indice aciditate OH, mg	Parafină oxidată: indice de saponificare KOH, mg	Ulei de condens: parafină g, %	Ulei de condens: indice de aciditate KOH, mg	Apă de condens: parafină g, %	Apă de condens: indice de aciditate KOH, mg	Produs solubil: parafină g, %	Produs solubil: indice de aciditate KOH, mg	Produs solubil: indice de saponificare KOH, mg
1	Stearat de Mn	6	60	271	555	19	197	53	320	30	—	—
2	Naftenat de Mn + Co	6,30	66	280	535	19	252	56	252	33	535	608
3	Stearat de Mn + Ca	7	80	340	585	13	277	54	352	43	483	638
4	Stearat de Mn + Co	7	70	305	547	13	251	50	2 6	35	470	625
5	Stearat de Mn + Pb	6,30	70	316	540	14,5	266	53	374	35	484	665
6	Stearat de Mn + anhidridă acetică	7	83	334	580	7	206	46	401	44	470	658*)

*) Produs de culoare deschisă.

Tabela 2

OXIDAREA ADÎNCĂ, CU OXIGEN, A PARAFINEI. VARIAȚIA RANDAMENTULUI ÎN PRODUS SOLUBIL, ÎN FUNCȚIE DE INDICELE DE ACIDITATE

Produs oxidat brut		Produs solubil		
Ia KOH, mg	*Is* KOH, mg	Produs brut g, %	*Ia* KOH, mg	*Is* KOH, mg
265	520	33	470	620
285	535	34	474	630
312	565	44	470	638
340	585	46	483	637
640	583	44	483	670

Tabela 3

OXIDAREA ADÎNCĂ, CU OXIGEN, A PARAFINEI. ANALIZA PRODUSELOR DE REACȚIE

Produs	Parafină g, %	*Ia* KOH, mg	*Is* KOH, mg	Substanțe nesaponificabile g, %
Produs oxidat brut	80	310	540	4
Ulei de condens	10	210	310	32
Apă de condens	50	310	334	
Produs solubil în apă	35	470	650	0,3
Produs insolubil în apă	45	223	413	6,5

Indici de OH şi CO foarte mici.

Tabela 4

OXIDAREA CU HNO_3 GREUTATE SPECIFICĂ 1,4—1,42 A UNEI PARAFINE PREOXIDATE CU AER (CATALIZATOR $KMnO_4$, DURATA OXIDĂRII 13—18 h, RANDAMENT 70% FAȚĂ DE PARAFINĂ) TEMPERATURA OXIDĂRII CU HNO_3 80°C

Nr. crt.	Parafina peroxidată: indice aciditate KOH, mg	Parafina peroxidată: indice saponificare KOH, mg	Parafina peroxidată: indice hidrox.	Parafina peroxidată: nesaponif. g %	Raport HNO_3 / parafină oxidată	Catalizator HNO_3 g, %	Durata oxidării ore	Produs gras: parafină oxidată g, %	Produs gras: indice aciditate KOH, mg	Produs gras: indice saponificare KOH, mg	Produs solubil: parafină oxidată g, %	Produs solubil: indice aciditate KOH, mg	Produs solubil: indice saponificare KOH mg,
1	74	122	36	60	5 :1	NH_4VO_3 0,2	12	85	142	262	6	620	
2	120	280	25	—	4 :1	NH_4VO_3 0,2	12	77	219	265	7	625	640
3	124	230	—	42	3 :1	NH_4VO_3 0,2 + 7% H_2SO_4	8	80	234	285_1)	10	—	—
4	124	230	—	42	3 :1	NH_4VO_3 0.4	2×10	28	260	359_2)	15	—	—
5	234	285	—	21,6	3 :1	NH_4VO_3 0.2 + 7% H_2SO_4	8	87	250	301_4)	4	585	630
6	130	211	—	—	3 :1	NH_4VO_3 0,2	3×10	50	258	312	12	—	—

1) N = 1% nesaponificabile 21,6; 2) N = 1,5%; 3) Produşi graşi de la oxidarea nr. 3; 4) Nesaponificabile 10%; 5) Temperatura de oxidare 115°C.

Tabela 5

OXIDAREA CU HNO_3 GREUTATEA SPECIFICĂ = 1,4 A UNEI PARAFINE PREOXIDATE CU OXIGEN (CATALIZATOR STEARAT DE MANGAN, TEMPERATURA = 85°C)

Nr. crt.	Parafină preoxidată: parafină g, %	durata oxidării h	indice aciditate KOH, mg	indice sap. KOH, mg	Raport HNO_3: parafină preoxidată	Catalizator HNO_3 g, %	Durata oxidării h	Produs gras: parafină oxidată g, %	indice aciditate KOH, mg.	indice saponificare KOH, mg	Produs solubil: parafină oxidată g, %	indice aciditate KOH, mg	indice saponificare KOH, mg
1	107	1,5	75	137	3/1	NH_4VO_3 0,2	0,2	82	160	225	8	762	800
2	106	3	166	300	3/1	NH_4VO_3 0,2	2	60	212	260	10	810	823
3	106	3	166	300	3/1	NH_4VO_3 0,2	3	60	214	289	14	810	843
4	106	3	166	300	3/1	NH_4VO_3 0,2	5	60	250	307	15	805	840
5	100	3,5	173	310	3/1	NH_4VO_3 0,2	2	54	223	319	11	810	860
6	100	3,5	173	310	3/1	NH_4VO_3 0,2	3	54	230	307	16	820	840
7	92	4	203	379	3/1	NH_4VO_3 0,2	3	38	290	384	18	850	872
8	92	4	203	379	3/1	NH_4VO_3 0,2	5	37	305	360	18	840	876

Tabela 6

ACIZI BIBAZICI OBȚINUȚI PRIN OXIDAREA CU HNO_3 A PARAFINEI PREOXIDATE, SEPARAȚI ȘI IDENTIFICAȚI PRIN CROMATOGRAFIE PE HÎRTIE

Acidul	R_f	Sarja 39 I p	Sarja 39 I i	Sarja 39 II p	Sarja 39 II i	Sarja 39 III p	Sarja 39 III i	Sarja 40 I p	Sarja 40 I i	Sarja 40 II p	Sarja 40 II i	Sarja 40 III p	Sarja 40 III i	Sarja 41 I p	Sarja 41 I i	Sarja 41 II p	Sarja 41 II i	Sarja 41 III p	Sarja 41 III i	Sarja 42 I p	Sarja 42 I i	Sarja 42 II p	Sarja 42 II i	Sarja 42 III p	Sarja 42 III i
Oxalic	coadă	8		10		13		8		9,3		13		8		9		14		8		9,3		13	
Malonic			0		0		0		0		0		0		0		0		0		0		0		0
Succinic	0,26	19		23		17,5		20		23		17,5		19,5		23		18		19		23		16	
Glutaric	0,31		16		2,6		20		17,5		2,3		20		17		2		21		17,5		2,3		20
Adipic	0,35	14,5		15,4		10		14,5		16,2		10		14,5		16		9,5		14		16,2		10	
Pimelic	0,4		11,5		8		13		11		10,3		13		11,5		11		14		11		10,3		15
Suberic	0,45	9		13		55		9		11,6		5,5		9		11,3		5		9		11,6		5	
Azelaic	0,5		8		15		5,5		7		11		5,5		8		11,7		5		8		11		5
Sebacic	0,54	6		8		3,5		5		7		3,5		5,5		7		3,5		5,5		7		3	
Superiori	0,6		8		10		12		8		9,3		12		7		9		10		8		9,3		13
	0,66																								
	3																								

I — Soluția de acizi în HNO_3 înainte de distilarea HNO_3 separată de stratul gros; *II* — Cristale; *III* — Filtrele de la separarea cristalelor; *p* — Acizi cu număr par de atomi de carbon; *i* — Acizi cu număr impar de atomi de carbon.

Tabela 7

ACIZI BIBAZICI OBȚINUȚI LA OXIDAREA PARAFINEI CU OXIGEN SEPARAȚI ȘI IDENTIFICAȚI PRIN CROMATOGRAFIE PE HÎRTIE

Acidul	R_f	Sarja 23 *I-a* p.	Sarja 23 *I-a* i.	Sarja 24 *I-a* p.	Sarja 24 *I-a* i.	Lichid uleios Sarja 22 *II-a* p	Lichid uleios Sarja 22 *II-a* i
Oxalic	coadă	8		8		0	
Malonic			0		0		0
Succinic	0,28	27		27		15	
Glutanic	0.32		9		9		21
Adipic	0.36	20		20		13	
Pimelic	0.42		6,5		6,5		17
Suberic	0,46	15,5		15,5		10	
Azelaic	0,50		4,5		4,5		14
Sebacic	0,55	6,5		6,5		6,5	
Superior	0.60		8		3		3,5

I-a — Produs de oxidare (cristale).
II-a — Lichid uleios obținut la concentrarea extractelor apoase.
p — Acizi cu număr par de atomi de carbon.
i — Acizi cu număr impar de atomi de carbon.

Tabela 8

ACIZII BIBAZICI OBȚINUȚI LA OXIDAREA CU ACID AZOTIC A ACIZILOR RICINOLEIC, OLEIC ȘI STEARIC, SEPARAȚI ȘI IDENTIFICAȚI PRIN CROMATOGRAFIE PE HÎRTIE

Acidul dibazic obținut \ Acidul oxidat	R_f	Acid ricinoleic	Acid oleic	Acid stearic
Oxalic	coadă			
Malonic	—	—	—	—
Succinic	0,29	—	—	2,3
Glutaric	0,32	—	—	2,3
Adipic	0,36	—	—	4,5
Pimelic	0,41	—	—	7,0
Suberic	0,45	57	29	9,3
Azelaic	0,50	33	50	14,0
Sebacic	0,55	5	12,5	32,0
Superiori	0,60	5	8,5	28,6
	0,70			
	0,80			

cu număr impar de atomi de carbon, acidul glutanic fiind preponderent.

4. Tot din cauza solubilității lor, acizii cu număr impar de atomi de arbon din cristale (*II*) prezintă o creștere a concentrației o dată cu creșterea lungimii lanțului de atomi de carbon.

5. Se constată prezența în produsele de oxidare a doi acizi cu R_f mai mare ca al acidului sebacic, care nu au putut fi identificați din cauza lipsei seriei complete de substanțe etalon. Se poate presupune că este vorba de acizi cu număr de atomi de carbon mai mare decît 10.

Pentru identificarea și dozarea acizilor bibazici obținuți la oxidarea parafinei cu oxigen sau a parafinei preoxidate, cu acid azotic, s-a utilizat metoda cromatografiei pe hîrtie.

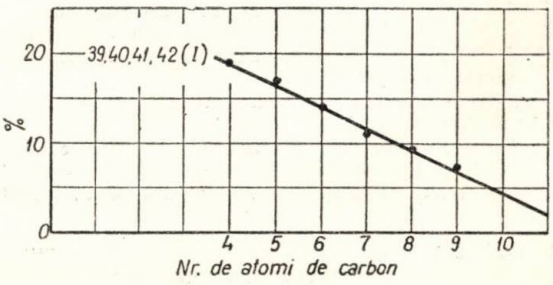


Fig. 1.

Acidul oxalic, care în toate sistemele de solvenți formează cozi, a fost identificat și prin precipitare ca oxalat de calciu în soluția acidulată cu acid acetic.

1. Sistemul de solvenți. După o serie de încercări în sisteme de solvenți acid și alcalin am ales sistemul de solvent alcalin: etanol (80) : apă (15) : amoniac concentrat (5), deoarece acizii dibazici superiori greu solubili în apă (acidul azelaic, suberic, sebacic, tapsic, bresilic) se dizolvă ușor în soluția amoniacală, iar R_f-urile lor diferă suficient de mult pentru a permite o bună separare.

2. *Tehnica folosită.* Pentru probele preliminare s-a folosit tehnica circulară descrisă de noi în altă parte.

Pentru separările în scopul identificării și dozării s-a utilizat tehnica descendentă și hîrtie Whatman nr. 1. După migrarea solventului timp de 16 ore, cromatogramele s-au uscat la temperatura camerei timp de 15 minute, după care s-au stropit cu o soluție slab acidulată de albastru de bromfenol sau cu o soluție de albastru de bromtimol slab alcalinizată. Acizii apar ca pete albastre pe fond galben în cazul stropirii cu albastru de bromfenol, sau pete galbene pe fond albastru în cazul stropirii cu albastru de bromtimol. Prin parafinarea imediată a cromatogramelor relevate, culorile inițiale au rămas neschimbate după un an. Dacă nu se parafinează cromatogramele devin albastre după cîteva ore.

Unele cromatograme s-au relevat prin imersare într-o soluție de 0,05% ninhidrină în acetonă, urmată de încălzirea lor la 100°C timp de 15 minute. Se obțin astfel spoturi violacee pe fond alb.

Pentru identificarea acizilor s-a folosit metoda martorilor, iar pentru determinările semicantitative ale proporțiilor diferiților acizi din amestecul de acizi s-a utilizat metoda comparării suprafețelor spoturilor și a intensității lor de culoare (metoda vizuală).

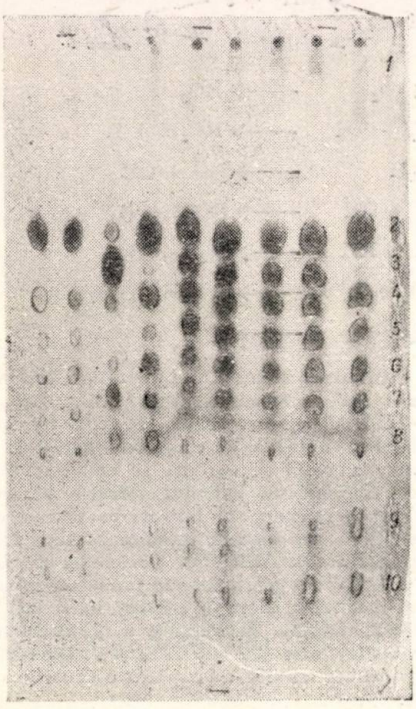


Fig. 2.

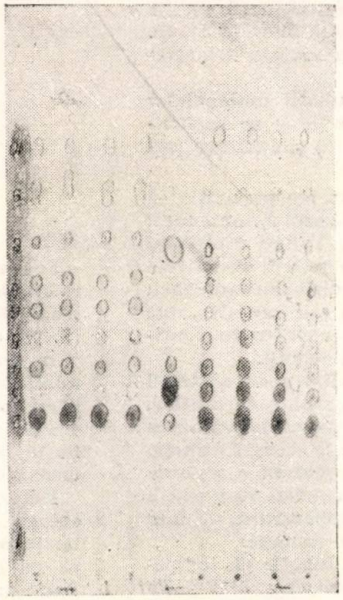


Fig. 3.

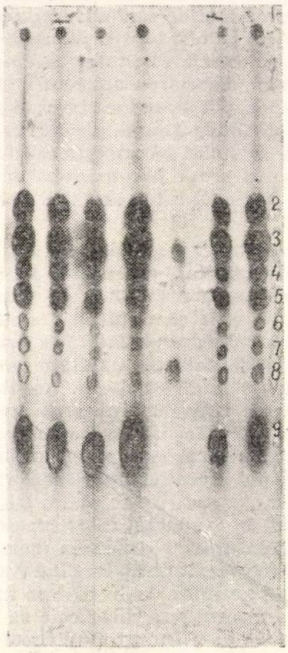


Fig. 4.

Concluzii

1. Fabricarea acizilor bibazici pornind de la parafină are mare importanță tehnică pentru motivul că baza de materii prime este deplin asigurată și acizii obținuți permit fabrica ea de produși macromoleculari și plastificați cu proprietăți dirijate în funcție de lungimea catenei acidului utilizat.

2. Atît oxidarea parafinei direct cu oxigen, cît și oxidarea parafinei preoxidate cu oxigen și oxidată apoi în a doua treaptă cu acid azotic, indică formarea acele așa serii de acizi bibazici alifatici, anume de lungimea catenei C_2-C_{10}, acidul succinic fiind în cantitate mai mare.

3. Utilizînd oxidarea cu acid azotic a unei parafine preoxidate cu oxigen sau cu aer se obțin randamente pînă la 40—50% în acizi bibazici. Cifrele de mai sus sînt valabile în cazul valorificării complexe a produsului oxidat.

Lucrarea a fost încheiată în iulie 1958.

INIȚIEREA REACȚIILOR DE OXIDARE CU AJUTORUL RADIAȚIILOR RADIOACTIVE

A. Drăguț, G. Ioanid, I. Drimuș și V. Dumitrescu

În momentul de față o atenție deosebită este acordată de către mulți cercetători proceselor chimice ce au loc sub influența radiațiilor radioactive, procese interesante atît prin aspectul lor teoretic, cît și prin cel practic-aplicativ.

Deși complexitatea fenomenelor observate a întîrziat dezvoltarea teoretică în acest domeniu, mecanismul proceselor de acest fel fiind cunoscut doar în cazul unor sisteme dintre cele mai simple (H_2O, O_2, N_2 etc.), totuși datorită dezvoltării deosebite în ultimul timp a tehnicii nucleare și apariției unor surse intense de radiații (Co^{60} sau produși de fisiune ai uraniului), acest domeniu a căpătat o mare importanță tehnologico-economică. Astfel, pe baza efectelor chimice produse de radiațiile radioactive, prin interacțiunea lor cu substanța, s-au pus la punct în laborator sau industrial reacțiile de polimerizare a etilenei și a diverșilor monomeri lichizi, vulcanizarea cauciucului, clorurarea benzenului la HCH, oxidarea hidrocarburilor la diverși produși oxigenați etc.

La baza tuturor efectelor chimice ce se produc sub influența radiațiilor stă fenomenul de interacțiune a acestor radiații cu moleculele substanței asupra căreia acționează.

În general, într-un proces de interacțiune a radiațiilor cu substanța, pot fi cuprinse următoarele etape:

$$A \nearrow A^+ + e \text{ sau } B^+ + C + e \qquad (1\,a)$$

$$A \searrow A^* \qquad (1\,b)$$

$$A^+ + e \longrightarrow A^* \qquad (2)$$

$$A + e \longrightarrow A^- \qquad (3)$$

$$A^+ + A^- \longrightarrow 2\,A^* \text{ sau } A + A^* \qquad (4)$$

$$A^* \nearrow R_1 + R_2 \qquad (5\,a)$$

$$A^* \searrow B + C \qquad (5\,b)$$

La reacțiile (1) și (1a) săgețile sînt ondulate.

Prin interacțiunea radiațiilor radioactive cu moleculele unei substanțe oarecare are loc transmiterea parțială sau totală a energiei acestor radiații moleculelor, ionizîndu-le (1 *a*) sau excitîndu-le (1 *b*). Fenomenele de ionizare și excitare constituie efectul primar al interacțiunii radiațiilor cu substanța. În continuare au loc efectele secundare ce includ : neutralizarea ionilor formați (2), reacțiile ionilor și moleculelor excitate cu alți ioni și molecule (3, 4), pierderea energiei de către moleculele excitate, fie prin fluorescență (5 *c*), fie prin ciocnire, disocierea moleculelor în radicali liberi (5 *b*) etc. De asemenea, pot avea loc și reacții între produsele intermediare și produsele finale ale reacției.

Trebuie subliniat că energia cedată de radiații moleculelor substanței în urma fenomenului de interacțiune se repartizează în mod egal între ionizare (reacția 1 *a*) și excitare (reacția 1 *b*).

Din schema generală de mai sus, care nu are pretenția să cuprindă în totalitate reacțiile ce se petrec în cazul fenomenului de interacțiune a radiațiilor cu substanța, el fiind mult mai complex, se vede că rezultatul acestui fenomen îl constituie formarea în substanța iradiată de ioni moleculari sau radicalici, atomi liberi și molecule excitate care, pe o cale sau alta, duc la formarea de radicali liberi. Aceștia pot constitui în continuare centrii activi la inițierea diverselor reacții.

Una dintre reacțiile ce poate fi ușor inițiată cu ajutorul radiațiilor ionizante este reacția de oxidare a hidrocarburilor, reacție de o deosebită importanță practică, dată fiind valoarea produselor oxigenate ce se obțin. Cercetările în această direcție sînt destul de avansate, fiind cunoscute în prezent o serie de date în legătură cu oxidarea indivizilor chimic puri sau a parafinei tehnice, într-un larg interval de temperatură, de doze absorbite provenite de la diverse tipuri de radiații.

Prin caracterul reacțiilor care au loc, în funcție de temperatura la care s-a lucrat (indiferent de doza absorbită și de natura radiațiilor), aceste procese pot fi împărțite în două grupe :

a) Procese de oxidare ce au loc la temperaturi joase, pînă la aproximativ 60—70°C, în care caz este greu de presupus că s-ar putea dezvolta o reacție în lanț, astfel de procese oferind condițiile optime de cercetare, de identificare a produșilor intermediari ai reacției de oxidare. În aceste condiții s-au putut separa și identifica alchilhidroperoxizii, dialchilperoxizii, compușii carbonilici, acizii etc. În această direcție, lucrările efectuate de N. A. B a h și colaboratorii sînt esențiale, ele contribuind la identificarea produselor primare și finale și la stabilirea mecanismului reacției de oxidare în aceste condiții.

În lucrările citate s-a stabilit că formarea peroxizilor nu are loc după un mecanism în lanț, ci datorită particulelor active (radicali liberi, molecule excitate) ce apar în urma interacțiunii radiațiilor cu hidrocarburile în prezența oxigenului molecular.

Reacțiile ce au loc în acest caz sînt următoarele :

$$R_1 + O_2 \longrightarrow RO_2$$

$$R_1O_2 + R_2 \longrightarrow R_1OOR_2$$

$$(RH)^* + O_2 \longrightarrow ROOH.$$

Datorită temperaturilor joase, se exclude posibilitatea reacției :

$$R_1O_2 + RH \longrightarrow R_1OOH + R$$

caracteristică reacțiilor în lanț.

Trebuie menționat faptul că în condițiile temperaturilor joase la care s-a lucrat, pentru ca reacția să aibă loc, este absolut necesară acțiunea continuă a radiațiilor pe tot timpul experienței.

b) Procese de oxidare ce au loc la temperaturi mai mari de 60—70°C, caracteristica lor fiind mecanismul în lanț. Radiațiile în acest caz sînt folosite perioade scurte la început, pentru a da un impuls reacției de oxidare, apoi în continuare aceasta urmînd să se desfășoare autocatalitic. Mecanismul unui astfel de proces este probabil următorul :

$$RH \rightarrow RH^* + e \rightarrow \sum R \qquad (1)$$
$$RH \rightarrow (RH)^* \rightarrow \sum R$$

$$R + O_2 \longrightarrow RO_2 \qquad (2a)$$

$$RO_2 + RH \longrightarrow RO_2H + R \qquad (2b)$$

$$RO_2H \longrightarrow RO + OH \qquad (3)$$

$$RO + RH \longrightarrow ROH + R \qquad (4a)$$

$$OH + RH \longrightarrow H_2O + R \qquad (4b)$$

$$R'O_2 + R''O_2 \longrightarrow R'O_2R'' + O_2 \qquad (5a)$$

$$RO_2H \longrightarrow P \qquad (5b)$$

Schema (1) corespunde momentului de inițiere prin apariția radicalilor liberi sub acțiunea radiațiilor în urma ionizării și excitării moleculelor de hidrocarbură, în continuare reacțiile (2 *a*) și (2 *b*) formează stadiul de creștere a lanțului.

În continuare, procesul de oxidare se amplifică în urma ramificării prin degradarea lanțului (reacția 3), radicalii liberi formați astfel inițiind noi lanțuri de reacție (reacția 4 *a* și 4 *b*). În sfîrșit, procesul de oxidare poate fi întrerupt fie în urma recombinării radicalilor peroxidici (5 *a*), fie în urma reacției de trecere a peroxizilor în produsele finale (5 *b*).

Datorită randamentului mare de produși oxigenați față de energia absorbită, reacțiile de oxidare a hidrocarburilor la temperaturi ridicate, între 127 și 160°C, și în special reacția de oxidare a parafinei tehnice, au căpătat o deosebită importanță practică.

În cercetările efectuate în Laboratorul de radiochimie de la ICECHIM și publicate anterior, s-a studiat și pus la punct, în fază de laborator, metoda de oxidare a parafinei tehnice folosind ca inițiator al reacției radiațiile radioactive emise de o sursă de Co^{60} de 50 g echiv. Ra.

În prezenta lucrare se descriu unele aspecte caracteristice proceselor de oxidare radiochimică și rezultatele unor experiențe făcute în acest scop.

1. Condițiile de lucru

Instalația folosită, mersul experiențelor noastre și caracteristicile materiei prime sînt date în lucrările publicate anterior. Ceea ce nu s-a subliniat însă, au fost condițiile de iradiere și metoda de dozare și calcul a energiei absorbite de parafina iradiată. După cum în orice proces catalitic, cantitatea de catalizator folosit în reacție, raportat la materia primă, este o mărime caracteristică, tot astfel, în reacțiile ce se petrec sub influența radiațiilor ionizante, cantitatea de energie absorbită de substanța iradiată este o mărime caracteristică necesară la stabilirea randamentului reacției.

De aceea, în lucrările efectuate s-a acordat o deosebită atenție metodei de dozare a energiei absorbite. În acest scop s-a folosit metoda chimică. Dintre toate dozimetrele chimice întrebuințate, în prezent cele mai exigente pretenții pot fi satisfăcute de sulfatul feros, mai precis de sistemul 0,001 *n* Fe $(NH_4)_2 (SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ în 0,8 *n* acid sulfuric.

Soluția de dozat (de volum egal volumului parafinei pe care o iradiem) s-a supus iradierii în aceleași condiții în care a avut loc și iradierea parafinei în timpul experiențelor noastre.

Pentru o dozare exactă, s-au făcut mai multe determinări, proba cu soluția de dozat fiind iradiată timp de 3, 4, 5 și 6 min. Trebuie menționat că între valorile energiei absorbite determinate pentru timpurile de iradiere mai sus arătate, nu a existat o diferență mai mare de 5%.

Se știe că prin iradiere, în soluția de sulfat de fier, ca urmare a radiolizei apei, are loc reacția $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$, datorită radicalilor OH formați.

Prin titrare cu o soluție de permanganat de potasiu 0,01 *n*, se poate determina cantitatea de Fe^{2+} rămasă netransformată. Titrarea s-a făcut potențiometric și cel puțin cîte două titrări pentru fiecare probă iradiată.

După cantitatea de ioni Fe^{2+} care s-au oxidat la ioni Fe^{3+} se calculează energia absorbită de soluție, știind că la 100 eV se oxidează 15,6 ioni Fe^{2+} la Fe^{3+}.

Calculul energiei absorbite s-a efectuat după formula generală:

$$E = \frac{0{,}001\ V \cdot 6 \cdot 06 \cdot 10^{23} \cdot 100}{15{,}6\ t}\ eV/s.cm^3$$

în care:

0,001 V este cantitatea de soluție de fier de normalitate 0,001 oxidată, exprimată în litri;

$6.06.10^{23}$ — numărul lui Avogadro;

100/15,6 — cantitatea de energie în eV care revine la transformarea unui ion de Fe^{2+} în Fe^{3+};

t — timpul de iradiere.

De menționat că pentru pregătirea soluțiilor, atît cea de sare Mohr, cît și cea de permanganat, s-a folosit apă bidistilată. De asemenea, la calculul energiei absorbită de parafina iradiată s-a ținut seamă de densitatea acesteia.

2. Influența dozei totale

Un alt aspect care tebuie subliniat în cazul oxidării radiochimice este influența dozei totale asupra procesului de oxidare. În urma experiențelor efectuate, s-a constatat că folosirea radiațiilor ionizate la inițierea reacției de oxidare a parafinei este rațional să se facă doar în perioada de început a reacției, atît timp cît s-a absorbit doza optimă, deoarece o acțiune mai îndelungată a radiațiilor ar supune produsele de oxidare formate, altor transformări radiochimice. Pe de altă parte, iradierile lungi nu sînt economice, micșorînd cantitatea de parafină care ar putea fi iradiată. Din experiență, s-a stabilit că produșii de oxidare ca peroxizi, acizi, suferă transformări vizibile, concentrațiile lor în mediul de reacție micșorîndu-se cu creșterea dozei totale absorbite, în timp ce concentrația produșilor secundari ai reacției ca esteri, crește. În tabela 1 se dau valorile indicilor de peroxizi, aciditate și esteri, obținuți după opt ore de reacție. În tabelă se vede că o dată cu creșterea dozei totale de la $1{,}15.10^{19}$ eV la $3{,}45.10^{19}$ eV, indicele de aciditate a scăzut de la 27,5 mg KOH/g substanță la 18,5 mg KOH/g substanță, în rest păstrîndu-se aceleași condiții. De asemenea, indicele de peroxid a scăzut și el de la 0,39 la 0,15 mg O_2/g substanță.

Tabela 1

Nr. exp.	Condițiile de experiență				Indice peroxid mg O_2/g substanță	Indice aciditate, mg KOH/g substanță	Indice ester, mg KOH/g substanță
	Temperatura, °C	Debit O_2, l/h/cm²	Doza debit, eV/s/g	Doza totală, eV. 10^{19}			
2–6	160	0,22	$1{,}6.10^{15}$	11,52	0,39	27,5	39,5
3–5	160	0,22	$1{,}6.10^{15}$	17,28	0,26	25,8	41,9
4–4	160	0,22	$1{,}6.10^{15}$	23,04	0,31	24,3	49,8
5–3	160	0,22	$1{,}6.10^{15}$	28,80	0,16	19,9	52,6
6–2	160	0,22	$1{,}6.10^{15}$	34,56	0,15	18,5	54,5

Același lucru s-a întîmplat și atunci cînd temperatura reacției de oxidare a fost de 150°C și 135°C, dar în mai mică măsură, deoarece în cazul experiențelor efectuate la 160°C, efectul este amplificat și de temperatură.

Influența dozei totale absorbite s-a observat, de asemenea și asupra conversiei în acid a parafinei. S-a constatat că, o dată cu creșterea dozei absorbite, procentul conversiei în acid a parafinei crește. În tabela 2 sînt date procentele conversiei în acid a parafinei, în funcție de doza totală absorbită.

Tabela 2

Nr. exp.	Condițiile de experiență				Conversia în acid, %
	Temperatura, °C	Debit O_2, l/h/cm²	Doza debit, eV/s/g	Doza totală, eV.10^{19}	
2–6	135	0,22	$1{,}6.10^{15}$	1,15	27,50
3–5	135	0,22	$1{,}6.10^{15}$	1,72	28,21
4–4	135	0,22	$1{,}6.10^{15}$	2,30	31,21
5–3	135	0,32	$1{,}6.10^{15}$	2,88	35,22

După cum se vede din tabela 2, cu creșterea dozei totale de aproximativ 2,5 ori, ceea ce corespunde la o creștere a timpului de iradiere de 2—5 ore, procentul conversiei în acid crește destul de puțin, doar cu 7,5 unități. Din această cauză, precum și datorită efectului direct pe care l-ar putea avea asupra produselor de reacție, în cazul unei acțiuni mai îndelungate, radiațiile ionizate sînt folosite la inițierea reacției de oxidare a parafinei, numai la început, cînd acțiunea lor servește în scopul sporirii vitezei de formare a lanțurilor.

3. Influența dozei debit

Influența dozei debit asupra procesului de oxidare radiochimic este puțin studiată. N. A. Bah și colaboratorii au constatat că în condițiile temperaturilor joase la care au lucrat, randamentul reacției de oxidare nu depinde de doza debit la începutul procesului, dar că, în continuare, randamentul reacțiilor secundare depinde foarte mult de ea. În scopul studierii influenței dozei debit asupra procesului de oxidare, s-au efectuat experiențe, în următoarele condiții:

a) temperatura 135°C,

b) debitul de oxigen 0,22 l/h/cm² din secțiunea vasului,

c) doza totală $2{,}3.10^{9}$ eV,

și la dozele debit de $1{,}6.10^{5}$ eV/s/g și respectiv $2{,}14.10^{15}$ eV/s/g.

Mersul reacției s-a urmărit prin analizarea probelor ce se luau din oră în oră. În fig. 1 și 2 sînt reprezentate curbele indicilor de peroxid și aciditate obținute. Curbele de peroxid din fig. 1 arată că în cazul unei doze debit mai mici, inițierea reacției de oxidare se face lent și după aproximativ trei ore, urmează o creștere rapidă a peroxizilor, atingîndu-se valoarea maximă la aproximativ șase ore de la începerea reacției, în timp ce în cazul dozei debit mai mari, creșterea indicelui de peroxid este mai rapidă. Acestea pot fi explicate prin faptul că în cazul dozei debit mai mari, numărul de radicali liberi ce se formează în orice moment este mai mare decît în cazul dozei debit mai mici și de aici probabilitatea mai mare ca un număr dintre ei să reacționeze cu oxigenul, dînd radicali peroxidici și peroxizi.

Comparînd valorile indicilor de peroxizi în punctele de maximum ale celor două curbe, se constată că la doza debit mai mică indicele de peroxid este mai mare cu aproximativ 1,5 unități. Aceasta se datorește probabil ramificării (prin degradarea peroxizilor) a reacției de oxidare ce se petrece ceva mai repede, în cazul dozei debit mai mari, după schema:

$$ROOH \rightarrow RO^{\bullet} + OH^{\bullet}$$

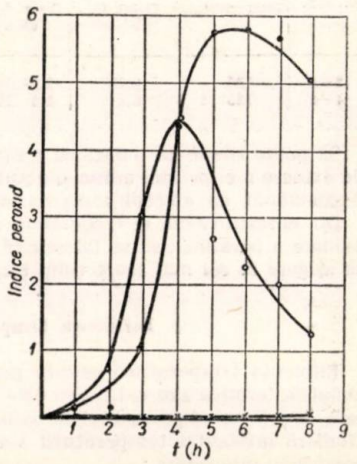


Fig. 1. ∘ — doză debit $2.14.10^{15}$ eV/s. g.; • — doză debit $1.6.10^{15}$ eV/s. g.; x — experiența martor; doza totală $2{,}3 \times 10^{19}$ eV/s.g.

În fig. 2 sînt reprezentate curbele indicelui de aciditate obținute la doze debit diferite. Se poate observa că o dată cu creșterea dozei debit, perioada de inducție a reacției (perioada necesară formării centrilor activi pentru inițierea procesului) se scurtează. De asemenea, din cele două curbe se constată că valoarea indicelui de aciditate, în cazul dozei debit mai mari, este continuu superioară valorii indicelui de aciditate obținut la doza debit mai mică și după cele opt ore de reacție diferența între ele este de aproximativ două unități.

În ambele cazuri, s-a lucrat cu aceeași doză totală de $2{,}3.10^{19}$ eV. Deci, se poate spune că în cazul dozei debit mai mari, prin formarea unui număr mai mare de radicali liberi, se crează posibilitatea creșterii numărului de centri activi care inițiază reacția de oxidare.

Aceleași constatări pot fi făcute și pe curbele din fig. 3 ale indicelui de esteri.

Din cele arătate mai sus rezultă că influența dozei debit, în condițiile cînd reacția de oxidare poate avea loc în lanț, se face simțită încă de la începutul reacției.

În condițiile experiențelor noastre randamentul produselor în orice moment al reacției depinde de doza debit.

În urma experiențelor efectuate s-a constatat, de asemenea, că doza debit influențează conversia în acid a parafinei luată în reacție. În tabela 3 sînt date conversiile în acid ale parafinei, în funcție de doza debit.

Din tabela 3 se vede că în cazul dozei debit mai mari, conversia este mai mare pentru aceleași doze totale.

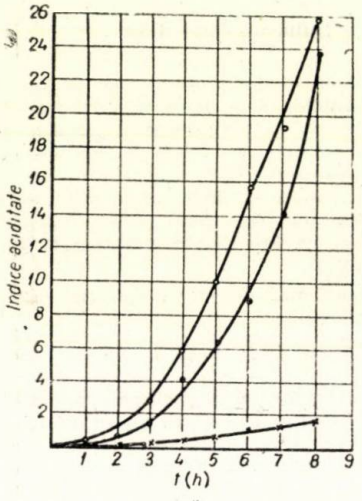


Fig. 2. ∘ — doză debit $2.14.10^{15}$ eV/e.g.; • — doză debit $1.6.10^{15}$ eV/e.g.; x — experiență martor; doza totală $2,3 \times 10^{19}$ eV/e.g.

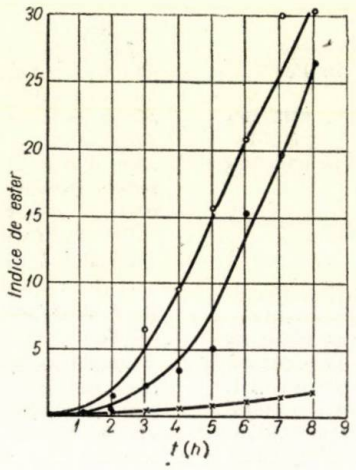


Fig. 3. ∘ — doză debit $2,14.10^{15}$ eV/s. g.; • — doză debit $1,6.10^{15}$ eV/s.g.; x — experiență martor; doza totală $2,3 \times 10^{19}$ eV/s.g.

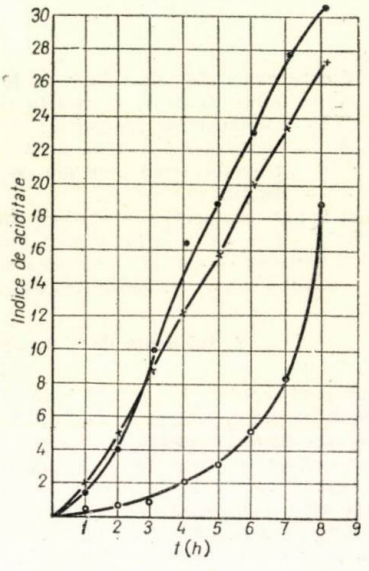


Fig. 4. ∘ — temperatură 135°C; • — temperatură 150°C; x — temperatură 160 °C; doză debit $1,6.10^{15}$ eV/s.g.; doză totală $1,15.10^{19}$ eV.

Tabela 3

Nr. exp.	Condițiile de experiență				Conversia în acid, %
	Temperatura, °C	Debit O_2 l/h/cm²	Doza debit, eV/s/g	Doza totală, eV.10^{19}	
3–5	135	0,22	$2,14.10^{15}$	$2,3.10^{19}$	40,60
4–4	135	0,22	$1,6.10^{15}$	$2,3.10^{19}$	31,21

Se poate spune că o dată cu creșterea dozei debit, reacția de oxidare are loc mai adînc, efectul intensității dozei putînd fi asemănat cu efectul temperaturii.

Din această cauză se recomandă ca la inițierea reacției de oxidare a parafinei, să se folosească doze debit intense, care să asigure în cel mai scurt timp inițierea.

4. Influența temperaturii

Influența temperaturii asupra proceselor de oxidare fotochimică, termică sau catalitică este de foarte mare însemnătate, ca și în cazul procesului de oxidare radiochimic. În scopul studierii influenței temperaturii s-au efectuat experiențe în condițiile următoare:

a) doza debit $1,6.10^{15}$ eV/s/g,

b) doza totală $1,15.10^{9}$ eV,

c) debit mediu de oxigen 0,22 l/h/cm²,

și la temperaturile de 135, 150 și 160°C.

În figurile 4 și 5 sînt reprezentate curbele indicilor de peroxid și aciditate obținute. Din curbele din fig. 5 se poate vedea acțiunea destructivă a temperaturii asupra peroxizilor. Dacă la temperatura de 135°C creșterea indicelui de peroxid este lentă, ajungînd la valoarea maximă de aproximativ 6,5 mg O_2/g substanță, prin creșterea temperaturii la 150 și 160°C, indicile de peroxid crește mult mai repede la începutul reacției, în continuare însă, după ce atinge valorile maxime (de aproximativ 4 mg O_2/g substanță la temperatura de 150°C și 2 mg O_2/g substanță la temperatura de 160°C) scade rapid. Din curbele din fig. 4 ale indicilor de aciditate se vede că paralel cu creșterea temperaturii de la 135 la 150°C, indicele de aciditate crește și el. Dacă în continuare ridicăm temperatura reacției la 160°C, indicele de aciditate va scădea datorită faptului că la temperaturi prea ridicate apar noi reacții ca principale, și anume cele care duc la formarea produșilor secundari oxigenați ca oxiacizi, esteri etc., precum și reacția de decarboxilare a acizilor grași formați.

Din curbele indicelui de aciditate din fig. 4 se observă, de asemenea, că o dată cu creșterea temperaturii perioada de inducție scade, ceea ce permite scurtarea timpului de iradiere. De altfel, în lucrările anterioare s-a subliniat că durata de iradiere necesară inițierii reacției de oxidare este specifică pentru fiecare temperatură. În acest sens, s-au făcut experiențe în care, pentru inițierea reacției, temperatura a fost ridicată la 150°C pe timp de o oră, cînd avea loc și iradierea parafinei, cu o doză totală de $5,76.10^{19}$ eV; în continuare, temperatura a fost coborîtă la 135°C și s-a întrerupt iradierea.

Reacția a fost continuată apoi încă 13 ore. La sfîrșitul ei s-a obținut un produs oxidat cu un indice de aciditate de aproximativ 60 mg KOH/g substanță, la o conversie în acid a parafinei de 37%.

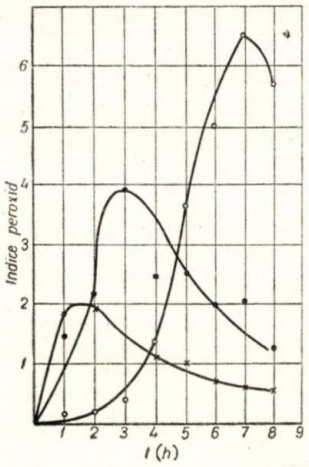


Fig. 5. ∘ — temperatură 135°; • — temperatură 150°C; x — temperatură 160 °C, doză debit $1,6.10^{15}$ eV/s.g.; doză totală $1,15.10^{19}$ eV.

Tabela 4

Nr. exp	Condițiile de experiență				Conversia în acid, %
	Temperatura, °C	Debit O_2, l/h/cm²	Doza debit, eV/s/g	Data totală eV.10^{19}	
2–6	135	0,22	$1,6.10^{15}$	$1,15.10^{19}$	25,50
2–6	135	0,32	$1,6.10^{15}$	$1,15.10^{19}$	27,31
2–6	135	0,22	$1,6.10^{15}$	$1,15.10^{19}$	33,22

S-a constatat, de asemenea, că în același timp cu creșterea temperaturii variază și procentul conversiei în acid a parafinei. În tabela 4 sînt date rezultatele experiențelor.

Se vede că o dată cu creșterea temperaturii, procentul conversiei în acid a parafinei crește, reacția decurge în felul acesta mai adînc, dar după cum s-a subliniat mai sus, din cauza reacțiilor secundare ale procesului ce trec pe primul plan, nu este indicată temperatura ridicată la oxidare.

5. **Influența naturii radiațiilor** (ionizarea specifică)

Nu ne-am ocupat cu influența naturii radiațiilor asupra procesului de oxidare radiochimică. Lucrările efectuate de cercetători străini au arătat că influența ionizării specifice se observă acolo unde produsele de reacție se formează în urma interacțiunii dintre noi radicali și nu între un radical și o moleculă.

În condițiile experiențelor noastre, cînd radiațiile sînt folosite în perioade scurte, la început pentru inițierea reacției, creșterea ionizării specifice prin folosirea radiațiilor radioactive corpusculare (α, β) sau a ionilor de energii mari, ar putea să ducă la o scurtare apreciabilă a perioadei de inducție a reacției față de cea obținută în cazul radiațiilor (γ). Condiția ce se impune în acest caz este aceea ca oxigenul să fie în exces și fin divizat în masa parafinei iradiate, pentru a se evita alte procese radiochimice ce ar putea avea loc.

*

Dacă ne referim la specificul oxidării radiochimice, trebuie neapărat să precizăm condițiile în care are loc procesul. În lucrările lor N. A. Bah și colaboratorii au arătat că specificul oxidării radiochimice constă în posibilitatea inițierii reacției de oxidare, în condițiile în care procesele în lanț nu se dezvoltă, de exemplu la temperatura camerei. Se știe că reacțiile de oxidare fotochimică, termică și catalitică au loc la temperaturi mai ridlate. În condițiile experiențelor noastre reacția de oxidare are loc, după cum s-a arătat, după mecanismul în lanț, radiațiile fiind folosite doar la începutul procesului pentru inițiere. Folosirea radiațiilor în acest scop constituie un mijloc de accelerare a vitezei formării lanțurilor în perioada de început, acțiune asemănătoare catalizei obișnuite. Totuși, între procesul de oxidare catalitică și cel radiochimic există o deosebire esențială, prin aceea că, de obicei, catalizatorul influențează nu numai asupra perioadei de inițiere, ci și asupra stadiilor următoare ale reacției.

După cum s-a arătat, valorile indicilor de peroxid în cazul procesului catalitic sînt foarte scăzute în comparație cu cele în care inițierea reacției s-a efectuat cu ajutorul radiațiilor, ceea ce confirmă acțiunea catalizatorului asupra produselor intermediare, grăbind trecerea lui spre produsele finale ale reacției. Cercetările în domeniul oxidării radiochimice sînt în curs. Atenția cercetătorilor este îndreptată atît spre clarificarea aspectului teoretic al procesului, cît și spre latura practică aplicativă.

În prezent, se studiază inițierea reacției de oxidare a parafinei tehnice cu ajutorul produșilor de fisiune ai uraniului într-o instalație pilot.

Concluzii

1. S-a studiat influența dozei totale absorbite asupra :

a) Produselor reacției de oxidare. S-a constatat că o acțiune de lungă durată a radiațiilor asupra reacției de oxidare provoacă o scădere a indicelui de peroxid și de aciditate și o creștere a indicelui de ester.

b) Conversiei în acid. S-a constatat o creștere a conversiei în acid cu aproximativ 7,5 unități la o creștere a dozei totale de la $1{,}15 \cdot 10^{19}$ eV la $2{,}88 \cdot 10^{19}$ eV.

2. S-a studiat influența dozei debit asupra reacției de oxidare :

S-a constatat că o dată cu creșterea dozei debit se favorizează creșterea indicelui de aciditate, prin scăderea perioadei de inducție : de asemenea, s-a constatat o creștere a conversiei în acid a parafinei.

3. S-a studiat influența temperaturii asupra reacției de oxidare :

S-a constatat :

a) O creștere a acidității cu temperatura, prezentînd un maximum la 150°C.

b) O scădere a valorii de peroxid cu creșterea temperaturii.

c) O creștere a procentului conversiei în acid a parafinei.

POLIMERIZAREA ETILENEI CU OXIZI METALICI FĂRĂ SOLVENT

R. Mihail, P. Corlăteanu, I. Chicoș și Al. Gh. Ionescu

Activitatea catalitică a oxizilor metalici în polimerizarea olefinelor a fost sezisată încă din anul 1915 de către Gurvici ale cărui lucrări au fost continuate de Lebedev. În anul 1935, F. Gayer raportează obținerea de dimeri, trimeri, tetrameri și o cantitate mică de polimeri $C_{13}-C_{23}$ prin polimerizarea propilenei cu oxid de aluminiu.

Polimeri lichizi au mai fost obținuți din propilenă și butilenă, cu acid fosforic, pirofosfat de cupru și silice-alumină. La fel, cobaltul pe suport de cărbune și oxidul de nichel pe suport de silice-alumină pot polimeriza etilena pînă la butilene și polimeri lichizi.

Începînd cu anul 1955, literatura indică obținerea de polimeri solizi cu catalizatori de oxizi metalici semiconductori. Acești catalizatori pot fi : oxid de molibden pe suport de alumină, oxid de cupru pe suport de silice-alumină sau oxid de nichel pe cărbune activ.

O serie de lucrări între anii 1955 și 1958 indică utilizarea și a altor oxizi ai metalelor de tranziție : vanadiu, niobiu, tantal sau wolfram și uraniu pe un suport. Toți catalizatorii enumerați mai sus au o activitate mărită dacă sînt utilizați în amestec cu activatori, cum ar fi hidrurile metalelor alcaline, alcalino-teroase, borohidruri etc.

Polimerizarea olefinelor cu catalizatori oxidici oferă unele avantaje în comparație cu celelalte procedee cunoscute.

a) Condițiile reacției (presiunea 30—70 at, temperatura sub 200°C) nu implică probleme speciale din punct de vedere industrial.

b) Costul catalizatorului poate fi redus în cazul utilizării unui suport comercial (cum ar fi alumina sau silice-alumina). Aici trebuie subliniată și eventualitatea regenerării catalizatorului.

c) În condiții similare de reacție, catalizatorii oxidici pot polimeriza mai mulți monomeri. De exemplu : oxidul de crom pe silice-alumină poate polimeriza, pe lîngă etilenă, α-olefine și diolefine.

d) Din primele rezultate raportate asupra polietilenei obținute cu oxid de crom pe silice-alumină, se poate trage concluzia că polimerul are proprietăți remarcabile datorită conținutului mic de catene laterale. În comparație cu polietilena de presiune înaltă, are un grad de cristalinitate mai ridicat și proprietăți mecanice și electrice mai bune.

Dezavantajele ce le prezintă procedeul sînt următoarele :

a) Separarea polimerului de mediul de reacție (catalizator și solvent), fază ce nu este necesară la procedeul de presiune înaltă. În cazul unei separări imperfecte, polimerul va avea un reziduu ridicat la calcinare.

b) Amestecul eterogen de reacție, care introduce o problemă în plus la proiectarea reactorului, în special în cazul unei instalații cu funcționare continuă.

Aceste dezavantaje pot fi înlăturate prin proiectarea de utilaje adecvate operațiilor. Separarea catalizatorului de polimer poate fi realizată printr-o filtrare la cald a amestecului de reacție. Pentru o extracție mai eficace a catalizatorului se poate recurge și la diluarea amestecului. Greutățile ce se

pot ivi la alimentarea cu catalizator solid a unui reactor continuu sînt înlăturate în momentul în care se concepe un reactor în care catalizatorul să fie alimentat periodic. Se pare că procedeul de polimerizare cu catalizatori oxidici oferă mai multe avantaje decît celelalte procedee, avînd în vedere şi

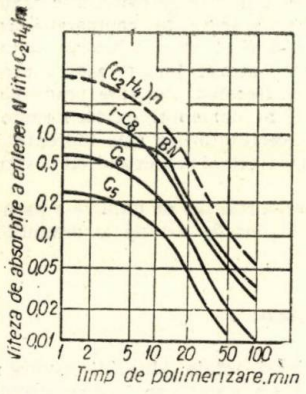


Fig. 1. Variaţia vitezei de absorbţie a etilenei cu timpul de reacţie şi cu greutatea moleculară a solventului. B.N. = benzină normală.

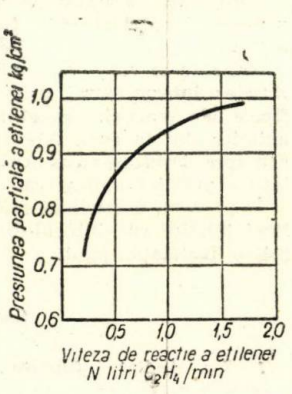


Fig. 2. Viteza de reacţie a etilenei în funcţie de presiunea parţială.

volumul mereu crescînd al lucrărilor în această problemă, pe plan mondial, cît şi planurile de dezvoltare industrială a procedeului.

În cadrul lucrărilor privind polimerizarea etilenei, la ICECHIM a fost studiat şi procedeul de polimerizare a etilenei la presiune de 35 at şi temperatură de 100—150°C, utilizînd un catalizator de oxid de crom pe suport de silice-alumină.

Sistemul de polimerizare discontinuă abordat a fost compus din următoarele elemente : *a*) catalizatorul solid : *b*) solvent (hidrocarbura alifatică cu C_5—C_8) ; *c*) etilenă gazoasă, solubilă în solventul utilizat.

Din studierea condiţiilor de reacţie a rezultat că viteza de reacţie, exprimată în litri normali de etilenă absorbiţi pe minut, creşte o dată cu greutatea moleculară a solventului (fig. 1). Totodată, s-a stabilit şi o relaţie între viteza de reacţie şi presiunea parţială a etilenei în faza gazoasă de deasupra mediului de reacţie (fig. 2).

O explicaţie a măririi vitezei de reacţie o dată cu mărirea greutăţii moleculare a solventului rezidă în faptul că tensiunile parţiale de vapori ale solvenţilor scad o dată cu creşterea greutăţii moleculare. În felul acesta, presiunea parţială a etilenei creşte pe măsură ce se utilizează solvenţi cu greutăţi moleculare mai mari. Conform legii lui Raoult, concentraţia etilenei în solvent creşte o dată cu mărirea presiunii parţiale a acesteia. Mărirea concentraţiei etilenei în solvent duce la o mărire a vitezei de reacţie.

Încercările efectuate cu solvenţi, hidrocarburi cu mai mult de şase atomi de carbon în moleculă (*n*-heptan şi *i*-octan) au dat rezultate foarte bune din punct de vedere al vitezei de reacţie, permiţînd chiar, datorită tensiunii scăzute de vapori, o mărire a temperaturii de polimerizare.

În momentul în care se apreciază introducerea acestor solvenţi grei într-un procedeu industrial apare un impediment : acela al îndepărtării solventului după reacţie. Dacă în cazul utilizării unui solvent cu punct de fierbere sub 100°C (de exemplu benzina normală de tip Kalbaum) separarea este posibilă, în schimb pentru produse mai grele problema se complică datorită miscibilităţii avansate cu polietilena (care este de fapt tot o hidrocarbură, însă cu o greutate moleculară foarte mare). Utilizarea de temperaturi de distilare în limitele punctelor de înmuiere şi de topire ale polimerului poate duce la degradarea acestuia.

Ideea de a înlocui în polimerizare solventul prin polietilenă a apărut ca o consecinţă a intenţiei de a mări cît mai mult presiunea parţială a etilenei din sistem, prin extrapolarea curbelor din fig. 1, la $n > 10\,000$ (n = numărul grupelor CH_2 din solvent).

Totodată, noul mediu de reacţie fiind identic cu polimerul ce se formează, nu mai necesită separarea de acesta.

Polietilena este lichidă în condiţiile de reacţie (temperaturi mai mari de 130°C şi presiuni de 30—50 at), prezentînd o tensiune de vapori practic nulă.

Partea experimentală

Polimerizarea s-a efectuat într-o autoclavă tip bombă calorimetrică, cu agitare prin basculare.

Tehnica generală de lucru a fost aceea utilizată la polimerizarea cu solvenţi uşori.

S-au introdus 100 g polietilenă de presiune înaltă (Lupolen H) cu greutate moleculară de 22 000, 5 g catalizator solid, 0,1 g hidrură de litiu-aluminiu (activator).

După încălzirea autoclavei la 140°C s-a început introducerea de etilenă purificată la presiunea de 40 at. Prin absorbţia în sistem a etilenei, presiunea a scăzut ; alimentarea s-a făcut la diferenţe de presiune de două atmosfere.

După două ore de la începerea reacţiei, s-a oprit introducerea etilenei, s-a răcit autoclava şi la deschiderea acesteia s-a găsit în interior un bloc de formă semicilindrică în greutate de 125 g, format din polietilenă care prezenta la partea inferioară o aglomerare de catalizator acoperit cu polimer.

Prin secţionarea în lungime după axa de simetrie, s-au putut delimita trei zone distincte (fig. 3) : zona *I* a catalizatorului depus la partea inferioară, zona a *II*-a formată în jurul segmentului de catalizator şi zona a *III*-a a polietilenei de presiune înaltă (introdusă iniţial).

Au fost extrase probe pentru determinarea greutăţii moleculare din patru regiuni ale blocului, iar rezultatele sînt date în fig. 3. Se poate vedea că în regiunile unde se găsea polietilena introdusă iniţial s-a determinat greutatea moleculară a acesteia (22 000). Greutatea moleculară a polietilenei noi (regiunea *I*) a fost de 40 000, iar în zona de trecere s-a găsit 30 000.

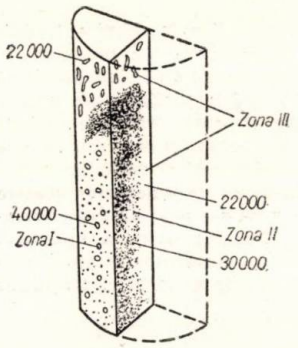


Fig. 3. Secţiune în blocul de polietilenă scos din autoclavă.

Discuţii asupra mecanismului şi cineticii de reacţie

Nu există motive pentru ca mecanismul de reacţie în cazul utilizării polietilenei drept solvent să fie diferit de cel în care se utilizează un solvent uşor, alifatic.

Mecanismul reacţiilor eterogene cu catalizatori de oxizi semiconductori a făcut obiectul lucrărilor unor savanţi sovietici. Studierea acestor reacţii prin teoria electronică modernă a fost iniţiată de S. G. Roghinski, iar unul dintre continuatori este F. F. Volkenstein.

Este probabil ca ipoteza lui F. F. Volkenstein asupra acţiunii catalitice a semiconductoarelor să se aplice şi în

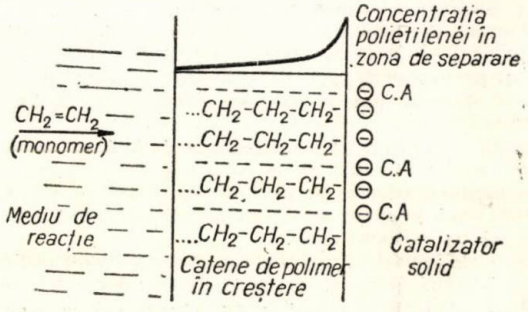


Fig. 4. Reprezentarea schematică a fenomenelor de difuziune la suprafaţa catalizatorului. C.A. = centru activ liber.

cazul catalizatorilor oxidici uztilizaţi în polimerizarea etilenei. În acest caz, suprafaţa catalizatorului ar fi capabilă să absoarbă moleculele de monomer şi să le transforme în radicali, prin intermediul valenţelor libere, creşterea catenei efectuîndu-se fără desfacerea acestuia de faza solidă (fig. 4). Această des-

facere se va produce o dată cu încetarea reacției, cînd moleculele de polimer inactiv trec în soluție. În sprijinul acestei ipoteze este și faptul că etilena a fost polimerizată în absența solventului, folosindu-se catalizatori solizi.

În acest caz, rolul solventului nu ar fi acela de „mediu de reacție" propriu-zis, ci de agent de spălare a suprafeței catalizatorului de moleculele inactive de polimer, înlesnind abordarea de noi centri activi de către monomeri.

Principial, unul dintre dezavantajele utilizării polietilenei drept solvent pare, la prima vedere, a fi viscozitatea sa ridicată în condițiile de reacție. Această viscozitate mărită ar impune o viteză de transfer redusă atît a monomerului către suprafața catalizatorului, cît și a polimerului inert de la suprafața catalizatorului în „mediul de reacție" (fig. 4).

O adîncire a fenomenelor ce se produc aruncă o altă lumină asupra acestei probleme.

Considerînd că reacția de polimerizare are loc la suprafața catalizatorului este normal ca imediat după începerea acesteia să se formeze o peliculă de polimer, alcătuită din catene în creștere, legate de centrii activi (fig. 4).

Această zonă de concentrație mare în polietilenă constituie o barieră în calea moleculelor de monomer ce au tendința de a difuza spre centrii activi, indiferent de natura „mediului de reacție". Rezistența la difuziune a monomerului opusă de pelicula de polimer este factorul limitativ principal al ecuației transferului de masă al sistemului considerat.

Acest fapt conduce la următoarele două concluzii : *1*) indiferent de natura „mediului de reacție" (chiar și în absența solventului) polimerizarea decurge la nivelul catalizatorului într-o peliculă de polietilenă, deci polimerizarea etilenei în polietilenă nu numai că este posibilă, dar apare în cadrul mecanismului propus ca o fază obligatorie generală ; *2*) natura „mediului de reacție" poate influența procesele de difuziune din faza lichidă, dar factorul limitativ rămîne rezistența la difuziune a peliculei de polietilenă de la suprafața catalizatorului.

După cum s-a mai arătat, viscozitatea „mediului de reacție" influențează viteza de difuziune a monomerului spre catalizator și a polimerului de pe suprafața acestuia spre mediu. Viscozitatea polietilenei lichide este, desigur, mai ridicată decît a unui solvent obișnuit utilizat curent la polimerizarea etilenei. Este însă de așteptat la etilena dizolvată în polietilenă să coboare această viscozitate la ordinul de mărime al unui solvent oarecare (solubilitatea etilenei în condițiile de reacție, 135°C și 36 at este de 2,9 g la 100 g polietilenă). Aici trebuie luat în considerație și faptul că tensiunea de vapori a polietilenei este practic nulă în condițiile de reacție și, conform legii lui Raoult, solubilitatea etilenei în polietilenă este mai mare, la același K, în raport cu un solvent obișnuit. În operația de polimerizare discontinuă a etilenei, viscozitatea mediului variază în timp mărindu-se pe măsură ce se mărește conținutul polietilenei în soluție. Această mărire a viscozității poate avea drept urmare, în cazul utilizării polietilenei drept solvent, o scădere a vitezei de reacție. Acest impediment este înlăturat în momentul în care polimerizarea se face într-o instalație continuă în care concentrația polimerului nou format în soluție, în perioada de regim, este constantă.

O altă posibilitate de a scădea viscozitatea mediului de reacție, în cazul cînd aceasta va apare ca o necesitate imperioasă, este și scăderea concentrației de polimer nou format prin modificarea convenabilă a condițiilor de reacție (temperatură, presiune, agitare, raport catalizator solvent etc.). În cazul unei instalații continue apreciem că acest lucru se va putea realiza fără o scădere a randamentului global al catalizatorului.

Eliminarea căldurii de reacție este o condiție esențială a bunei desfășurări a polimerizării. În cazul utilizării unui mediu cu o conductibilitate calorică mai scăzută, eliminarea căldurii se va face mai greu, existînd pericolul supraîncălzirilor locale, ceea ce ar duce la un polimer necmogen.

Această deficiență se va remedia, în cazul reactorului industrial, printr-o circulație puternică a amestecului de reacție și — eventual — prin introducerea unui sistem suplimentar de răcire, pentru temperarea reacției.

Subliniem faptul că o mărire convenabilă a viscozității mediului de reacție (care să nu influențeze viteza de reacție) poate avea și un rezultat pozitiv, și anume de a mări greutatea moleculară a polimerului nou format.

Aceasta poate rezulta ca urmare a unui timp mai lung de contact a catenelor în creștere cu centrii activi de pe suprafața catalizatorului. Problema poate prezenta un interes deosebit în momentul în care se utilizează activatori care, în genere, coboară greutățile moleculare ale polimerilor.

Posibilitățile noi oferite de polimerizarea fără solvent

Literatura indică posibilitatea polimerizării unui monomer în prezența unui polimer de natură diferită. Aceasta duce la un produs format din catena principală a polimerului inițial, pe care se ramifică, sub formă de catene laterale, polimerul nou. Operația este cunoscută sub numele de „grefare".

Eliminarea solventului într-o astfel de operație apare ca satisfăcătoare din următoarele motive : *a*) frecvența ciocnirilor între catenele active și moleculele de polimer inert este mai mare. Aceasta poate avantaja randamentul reacțiilor de încetare prin transferul unui proton la catenă, reacție prin care se formează polimerul grefat ; *b*) este eliminată posibilitatea dezactivării catenelor în creștere, prin ciocniri cu molecule de solvent.

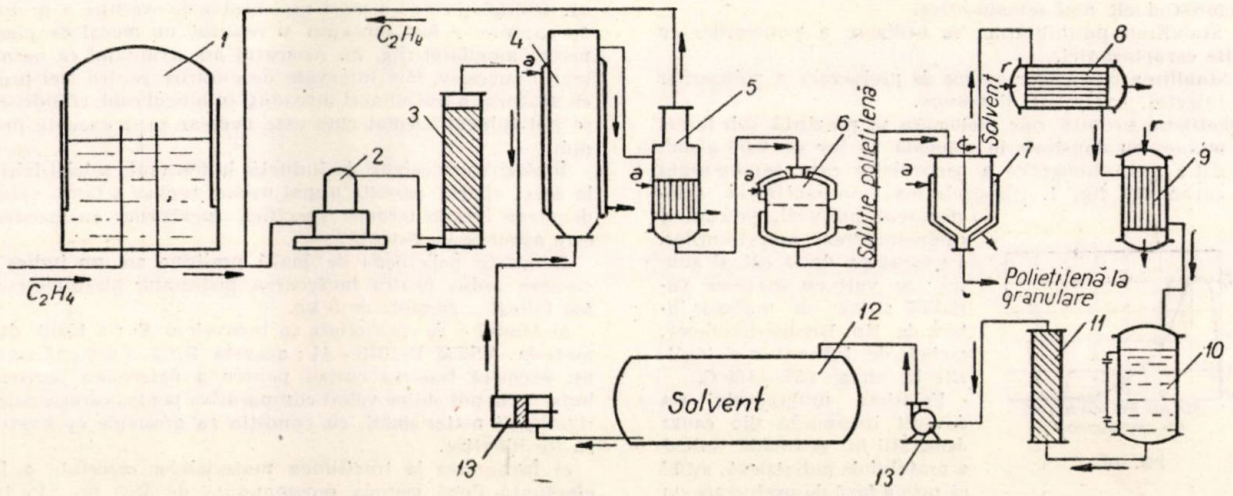


Fig. 5. Schema unei instalații continue pentru polimerizarea cu solvent a etilenei (catalizator : oxizi metalici).
1 — gazometru pentru etilenă ; *2* — compresor ; *3* — turn uscare C_2H_4 ; *4* — reactor ; *5* — separator pentru etilenă ; *6* — filtru cald pentru catalizator ; *7* — evaporator pentru solvent ; *8* — condensator ; *9* — răcitor ; *10* — rezervor tampon ; *11* — turn pentru uscare solvent ; *12* — rezervor pentru solvent ; *13* — pompe pentru solvent ; *a* — abur ; *r* — apă de răcire.

Polimerii grefați pot oferi proprietăți noi de utilizare, putînd înlocui în unele cazuri, cu succes, operațiile de copolimerizare sau de plastifiere externă. Din acest punct de vedere putem cita grefarea stirenului de polistiren, sub formă de catene laterale, prin polimerizare termică.

Una dintre grefări pe care o apreciem ca posibilă este aceea a introducerii de catene laterale în moleculele de polietilenă de joasă presiune, cu greutăți moleculare mari.

Se știe că polietilena de joasă presiune, cu greutăți moleculare peste 150 000, prezintă dificultăți în prelucrare datorită conținutului mic de catene laterale.

Tehnologie pentru o instalație continuă

În fig. 5 este înfățișată schema unei instalații continue pentru polimerizarea în solvent a etilenei.

În cazul polimerizării fără solvent a etilenei, dispar din schemă următoarele aparate principale necesare circuitului de solvent:

— rezervor pentru depozitarea solventului;
— pompă pentru introducerea solventului în reactor;
— instalația pentru îndepărtarea și recuperarea solventului, compusă din: evaporator, condensator, răcitor, rezervor tampon pentru solvent, turn pentru uscarea solventului, pompă de solvent.

Afară de avantajele oferite de o schemă tehnologică simplificată, mai sînt și cele ale unui control de fabricație mai simplu și îmbunătățirea securității muncii prin eliminarea operațiilor cu solvenți.

Concluzii

Ideea de a înlocui solventul în polimerizarea etilenei cu catalizatori oxidici a fost rezultatul interpretării unor date experimentale sistematice.

Procedeul de polimerizare a etilenei cu catalizatori oxidici fără solvent prezintă cîteva avantaje importante, de ordin tehnologic, avantaje ce sînt susținute de o bază nouă în interpretarea mecanismului de reacție.

Eliminarea unei materii prime și simplificarea schemei tehnologice a unei instalații continue sînt avantajele principale ale noului procedeu.

Procedeul deschide, de asemenea, perspective în ceea ce privește obținerea unor tipuri noi de polimeri.

DESPRE CONDIȚIILE DE PRELUCRARE ȘI PROPRIETĂȚILE POLIETILENEI ALTENA

Ing. N. Goldenberg, ing. D. Cornilescu, ing. S. Kornbaum și ing. M. Panaiotovici

Sub denumirea de „Altena" a fost pus în producție, într-o stație pilot a uzinei ICECHIM, un polimer al etilenei, obținut la presiune joasă cu catalizatori de alchilaluminiu. Caracteristicile polimerului obținut diferă în mod normal, după condițiile în care se realizează sinteza.

Lucrarea de față prezintă unele aspecte ale prelucrării și caracteristicile Altenei, care ni s-au părut mai interesante. Aceste aspecte sînt rezultate din procesul tehnologic pentru prelucrarea Altenei prin injecție, extrudere și presare, elaborat în cadrul Secției pentru prelucrarea și încercarea materialelor plastice din Institutul de Cercetări Chimice — ICECHIM — București.

Lucrarea noastră a avut ca obiective principale:

a) Identificarea polimerilor rezultați din sinteză, prin caracteristici cît mai semnificative.

b) Stabilirea posibilităților de utilizare a polimerilor cu diferite caracteristici.

c) Stabilirea condițiilor optime de prelucrare a polimerilor prin injecție, extrudere și presare.

Polietilena primită spre prelucrare se prezintă sub forma unei pulberi cu densitate în grămadă în jur de 0,09 g/cm³. Repartiția granulometrică a particulelor este reprezentată prin curba din fig. 1. Omogenizarea (compactizarea, aglomerarea) pulberii, precum și compoundarea amestecurilor, s-a făcut pe două căi, și anume: pe valț cu fricțiune variabilă și într-un malaxor intern de tip Bridge-Bambury, ambele de laborator și încălzite la circa 155—160°C.

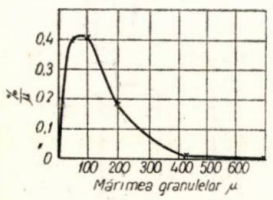


Fig. 1.

Folosirea malaxorului s-a dovedit incomodă din cauza densității în grămadă redusă a prafului de polietilenă, astfel că prima fază de prelucrare s-a făcut pe valț.

Pentru determinarea proprietăților fizico-mecanice ale diferitelor șarje și amestecuri, materialul, după o vălțuire de 15 min, a fost presat în plăci de circa 1 mm grosime, la o presă încălzită cu vapori la 155—160°C și cu presiune specifică de 40 kg/cm².

Din cauza cristalinității ridicate a polimerului, plăcile presate prezintă tendința de deformare, fenomen constatat de noi și la produsele similare străine.

Comportarea materialului la prelucrarea pe valț diferă după gradul de polimerizare P. Materialele cu P mic ($\eta_{rea} < 1.4$) se topesc ușor și foaia obținută este casantă. Cele cu P mijlociu formează foi continue, iar cele cu P înalt se aglomerează sub formă de fulgi. Lipsa posibilității de încălzire mai ridicată o valțului ne-a împiedicat să obținem foi continue din polimeri cu grad de polimerizare înalt.

I. REZULTATELE ȘI CONCLUZIILE ÎNCERCĂRILOR

1. Metode de încercare aplicate

a) Indicele de curgere I.C. s-a făcut după metoda ISO nr. 106/56. Pentru a mări rapiditatea de execuție a probelor de curgere, a fost conceput și realizat un model de plastometru ameliorat (fig. 2). Aparatul are avantajul că permite lucrul succesiv, fără intervale de curățire pentru trei probe, cu ajutorul a trei cilindri introduși în blocul cald, cilindri care se pot înlocui imediat cînd este necesar să se execute probe noi.

Încălzirea cu curenți de inducție la frecvența rețelei folosite la acest aparat permite o mai ușoară reglare a temperaturii, deoarece inerția termică specifică încălzirilor cu rezistență este aproape inexistentă.

Deoarece polietilena de joasă presiune are un indice de curgere redus pentru încărcarea pistonului plastometrului, am folosit o greutate de 5 kg.

b) Modulul de elasticitate la încovoiere E_i s-a făcut după metoda ASTM D-1043—51; aceasta fiind o metodă rapidă nu necesită trasarea curbei pentru a determina porțiunea liniară. Se pot obține valori comparative pentru caracterizarea rigidității materialului, cu condiția ca grosimile epruvetelor să fie identice.

c) Încercarea la tracțiunea materialelor cercetate a fost efectuată după metoda recomandată de ISO nr. SP. 163. A fost utilizată epruveta normală standard, avînd grosimea de circa 1 mm, viteza fălcilor fiind de 120 mm/min. Prin dispozitivul automat de înregistrare s-a trasat curba „forță-alungire" pentru fiecare încercare. Alura curbei este în funcție de gradul de polimerizare a polietilenei, de grosimea epruvetei și de temperatură. Această dependență este reprezentată în ordine în figurile 3, 4 și 5.

În condițiile noastre de încercare pentru loturile a căror $\eta_{rea} = 1{,}8 \ldots 7{,}15$, baza alegerii mărimilor caracterisice sînt

curbele din figura 5. Din forma curbelor se poate vedea că următoarele momente, marcate cu cercuri și numere, pot servi pentru caracterizarea și compararea diferitelor loturi și amestecuri astfel:

1. Limita de curgere σ_{max}, în kgf/cm², numit în literatură „yield-point" și „Zugfestigkeit".

2. Alungirea la limita de curgere A_{rev} %, din care circa 80 % este reversibilă.

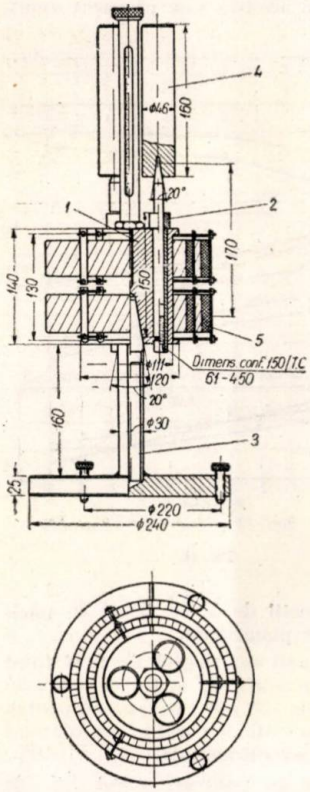


Fig. 2. Plastometru de extrudere.

3. Limita tensiunii constante σ_c, în kgf/cm², reprezintă punctul de inflexiune al curbei, după care începe o porțiune aproximativ paralelă cu abscisa.

4. Rezistența la rupere σ_r, în kgf/cm².

5. Alungirea la rupere A_r, în %.

Din cele cinci mărimi enumerate, în literatura polietilenei și în prospectele fabricilor producătoare de polietilenă de joasă presiune nu figurează limita tensiunii constante σ_c, ca o mărime caracteristică materialului. Totuși, noi am considerat-o ca mărime importantă pentru dimensionarea fabricatelor de polietilenă.

Din diagrama din figura 6 se vede că σ_{max} scade o dată cu scăderea vitezei de creș ere a sarcinii, pe cînd σ_c este independentă de această viteză. Se poate face ipoteza că există o viteză suficient de mică atunci cînd σ_{max} coincide cu σ_c. În cazul solicitărilor în regim staționar această mărime devine foarte importantă.

În legătură cu σ_r și A_r trebuie să arătăm că prima este în funcție de dimensiunile epruvetei, mai exact de secțiunea solicitată.

Dispersia valorilor la o serie de cinci epruvete, confecționate și încercate în aceleași condiții, scade la fiecare serie proporțional cu scăderea secțiunii solicitate, fapt stabilit experimental.

Cu epruvetele ISO, chiar la o grosime de 1 mm, dispersia rezultatelor este mare. De aceea nu ne-am servit de aceste mărimi pentru compararea diferitelor tipuri de materiale. Acolo unde sînt amintite cifrele au valori pur orientative.

În condițiile noastre de încercare, valorile absolute ale lui σ_r erau situate între σ_c și σ_{max} ale materialului cercetat.

d) Încercarea rezistenței la șoc s-a făcut cu ciocanul pendular Charpy, conform STAS 5801—58.

e) Viscozitatea redusă, η_{red} s-a determinat cu viscozimetrul Oswald la 135°C, în soluție de white-spirit.

2. Dependența unor proprietăți în funcție de I.C.

Ordonînd diferite șarje și amestecuri după indicele de curgere (fig. 7) cele patru curbe reprezintă variația lui σ_{max}, σ_c, E_i

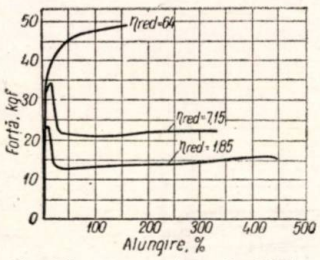


Fig. 3. v — 120 mm/min; t — 20°C; epruveta ISO.

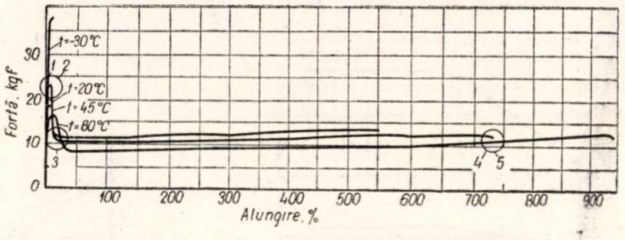


Fig. 5. v — 120 mm/min; epruveta ISO; η_i — 1 mm.

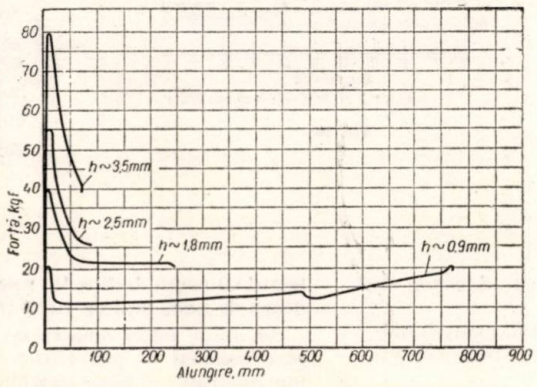


Fig. 4. Epruveta ISO; material: Hostalen; η_{red} — 1,85; v = 120 mm/min; t — 20°C.

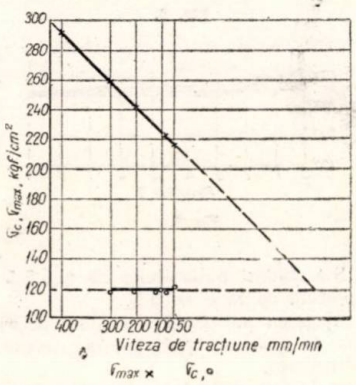


Fig. 6.

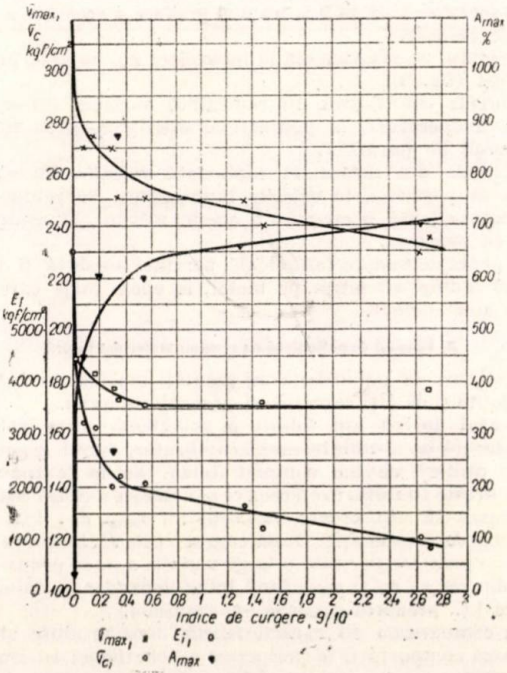


Fig. 7.

și A_{max}, în funcție de I.C. Pentru valorile lui I.C. mai mici de aproximativ 0,5 σ_{max}, σ_c și E_i arată o creștere apreciabilă, iar A_{max} descrește rapid. Pentru I.C. mai mare de 0,5, panta

curbelor devine lină sau chiar orizontală E_i. A_{max} reprezintă alungirea procentuală maximă obținută la seriile de cîte cinci epruvete.

3. Compoundarea polietilenei

A. Rădăcina capacității de curgere a polietilenei

Adaosul de parafină. Deoarece polietilena de joasă presiune are în general o curgere coborîtă, îmbunătățirea curgerii constituia o problemă de început.

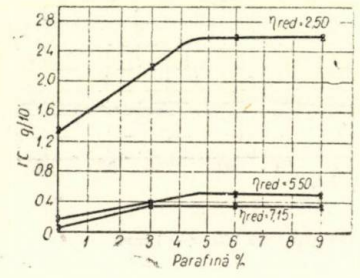


Fig. 8.

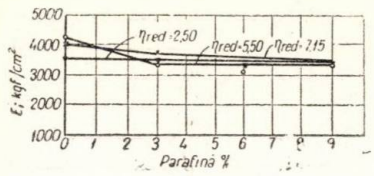


Fig. 9.

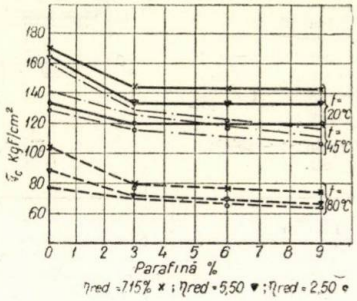


Fig. 10.

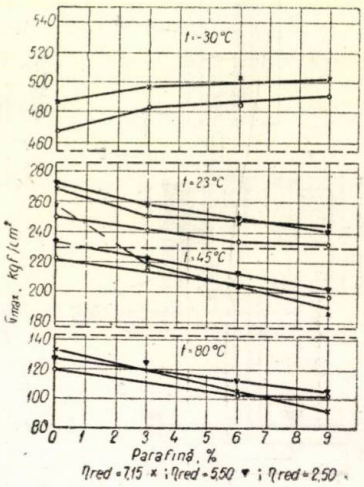


Fig. 11.

S-a studiat polietilena cu η_{red} 2,5 — 7,15 cu adaosuri de parafină de la 0 la 9%.

Alegerea parafinei s-a făcut pe considerentul compatibilității ce o are cu polietilena, avînd în același timp calități lubrifiante.

a) În figura 8 sînt reprezentate curbele de variație a I.C. în funcție de procentajul de parafină adăugat. Se vede că 3—5% parafină mărește sensibil I.C. al polietilenei, iar majorarea adaosului pînă la 9% nu mai produce o creștere a indicelui de curgere.

b) Modulul de elasticitate la încovoiere E_i nu este practic modificat (fig. 9).

c) Curbele din figura 10 reprezintă variația lui σ_c, la diferite temperaturi, la polimeri cu diferiți η_{red}, în funcție de adaosul de parafină.

d) Curbele din figura 11 reprezintă variația lui σ_{max} în funcție de parafină, la diferite temperaturi. Se remarcă la temperatura joasă o creștere a acestei mărimi, la compoundarea cu parafina.

Din punct de vedere tehnologic, parafina prezintă și avantajul că reduce aderența pe metal, la unele șarje care prezentau acest defect.

B. Adaosul de polietilenă cu greutate moleculară mică

Amestecuri de polietilenă cu greutăți moleculare mici au fost folosite și de alți cercetători cu rezultate bune.

În cazul nostru am folosit o polietilenă sintetizată cu sesquiclorură de aluminiu drept catalizator, avînd η_{red}=0,85 care la căldură devine complet fluidă, iar la temperatura ambiantă este friabilă, fiind ceea ce se numește o ceară casantă.

În figura 12 sînt redate variațiile lui σ_{max}, σ_c, I.C. și E_i în funcție de compoziție. După cum se observă, folosirea unui asemenea amestec permite o largă variație a unor proprietăți, unele din ele ca σ_c și σ_{max} fiind într-o dependență liniară, în timp ce I.C. prezintă o curbă exponențială.

Prin compararea cu caracteristicile unor produse străine și pe baza comportării la prelucrare a polietilenei, s-a stabilit, de exemplu pentru amestecul prezentat în figura 12, că proporția cea mai bună este:

60—80 părți polietilenă η_{red} = 7,15;
40—20 părți polietilenă η_{red} = 0,85.

în funcție de operațiile la care va fi supus materialul.

C. Compoundarea cu negru de fum

Deoarece, în general, polimerii obținuți au o nuanță mai închisă, s-a considerat că în această stare ei vor fi utilizați special pentru scopuri tehnice unde, în majoritatea lor, sînt amestecați cu negru de fum pentru a-i stabiliza.

Amestecarea a avut însă ca scop nu numai stabilizarea polimerului, ci și determinarea limitelor în care șarja cu negru de fum (care ieftinește produsul) este acceptabilă din punct de vedere tehnic. Pentru aceasta s-au preparat amestecuri cu negru de fum în proporții de 5, 10, 20 și 30 părți negru de fum, față de 100 părți polietilenă.

Se obțin astfel amestecuri unitare, negrul de fum fiind bine înglobat de polietilenă. În afară de negru de fum s-au mai adăugat trei părți parafină la 100 părți polietilenă pentru ameliorarea curgerii. Aceeași cantitate de parafină s-a adăugat la toate șarjele și compounduri experimentale.

Prin determinările efectuate cu polimeri avînd I.C. de 0,30, 0,86, 1,85 g/10 min s-au tras următoarele concluzii:

a) Un adaos relativ mic (5%) de negru de fum provoacă o descreștere a I.C. cu 50 — 80%. La majorarea procentajului de negru de fum, panta curbei devine mai lină (fig. 13).

b) σ_{max} crește cu procentajul de negru de fum pînă la un maxim. Depășirea procentajului optim provoacă o scădere a

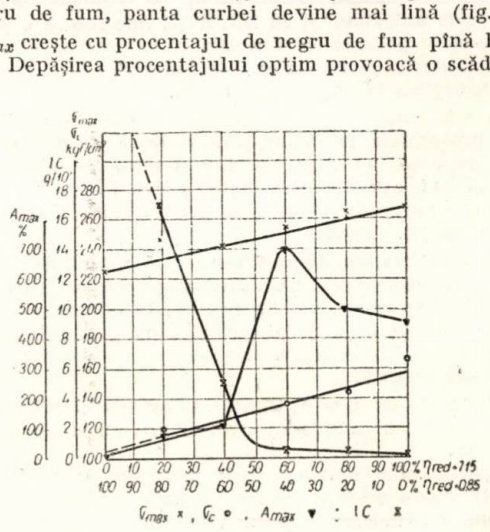


Fig. 12.

lui σ_{max}, însă fără să scadă sub valoarea obținută la șarja necompoundată (fig. 14). Procentajul optim este în funcție de greutate moleculară.

c) Concluziile de la punctul *b*) sînt valabile și pentru limita tensiunii constante (fig. 15).

d) Rezistența la șoc nu este influențată de adaosul de negru de fum, în limitele procentajului experimental (0 — 30% negru de fum).

În urma verificărilor făcute, s-a ajuns la concluzia că un amestec de polietilenă cu 10 părți negru de fum, la 100 părți polietilenă, este potrivit pentru produse tehnice, avînd proprietăți fizico-mecanice bune și prelucrîndu-se comod.

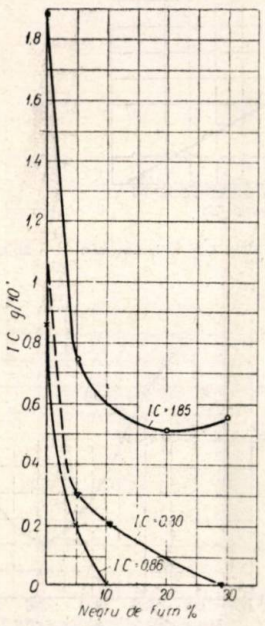


Fig. 13.

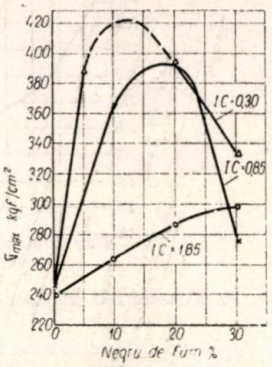


Fig. 14.

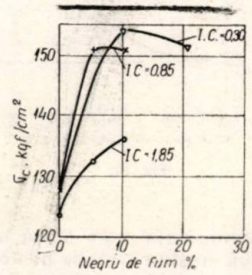


Fig. 15.

II. STABILIREA PROCESULUI TEHNOLOGIC PENTRU PRELUCRAREA ALTENEI

Pe baza datelor din literatură și a studiului preliminar, s-a urmărit identificarea caracteristicilor la diferitele șarje obținute în stația pilot ICECHIM. Clasificarea șarjelor s-a făcut după I.C., deși ele se diferențiau uneori și prin folosirea unor catalizatori diferiți.

Cu toate acestea, rezultatele au dovedit că principala sursă de diferențiere între șarje este variația greutății moleculare.

Timpul de vălțuire. S-au făcut încercări la 15, 30, 45, 60, 75 și 90 min. Făcîndu-se diferite determinări s-a constatat că durata de vălțuire nu influențează valorile lui σ_{max}, σ_c și A_{rev}, aceste caracteristici păstrîndu-și aceeași valoare pe care o au la o durată de vălțuire de 15 min; în schimb A_{max} scade cu creșterea timpului de vălțuire. Rezultatele sînt redate în tabela 1.

Tabela 1

Caracteristica materialului	Durata vălțuirii, min	σ_{max}, kgf/cm²	σ_c, kgf/cm²	A_{rev}, %	A_{max}, %
Polietilenă (η_{red} 7,15) + 3% parafină	15	242	145	9	950
Polietilenă (η_{red} 7,15) + 3% parafină	30	241	147	10	530
Polietilenă (η_{red} 7,15) + 3% parafină	45	237	147	10	320
Polietilenă (η_{red} 7,15) + 3% parafină	60	250	140	9	95
Polietilenă (η_{red} 7,15) + 3% parafină	75	240	152	10	90
Polietilenă (η_{red} 7,15) + 3% parafină	90	242	145	9	45

Granularea materialului s-a făcut cu o mașină de extrudere cu alimentare cu fișii tăiate din foile vălțuite, debitînd fire de circa 2—3 mm diametru care sînt apoi tăiate la o altă mașină în granule de formă cilindrică, lungi de 3—4 mm

Mașina de extrudere folosită are un melc cu diametrul = = 42 mm, cu profil pentru policlorură de vinil, avînd raportul între lungime și diametru $L : D = 14$.

Prelucrarea prin extrudere

În vederea stabilirii condițiilor optime de prelucrare prin extrudere a Altenei, s-au efectuat următoarele determinări:

— influența indicelui de curgere asupra comportării la extrudere:

Indice de curgere	Negru de fum, %	Comportare la extrudere
0,28	—	profil ondulat neuniform
0,28	5—30	profil ondulat neuniform
0,85		profil neted uniform
0,85	5—30	profil ondulat neuniform
1,84	—	profil uniform neted
1,84	5	profil unifcrm neted
1,84	5—20	profil neuniform
1,84	30	profil uniform

— stabilirea regimului de temperatură orientativ pentru extruderea Altenei:

Indicele de curgere	Temperaturi optime pentru două zone cap/filieră
0,85	100 — 175 — 175°C
1,84 — 1 98	150 — 175 — 175°C

Variația proprietăților profilului în funcție de sistemul de răcire

La ieșirea din filiera extruderului, materialul trebuie supus operațiilor de răcire și calibrare, în vederea menținerii formelor și dimensiunilor. În acest scop s-au efectuat următoarele determinări discontinue, pe bucăți de tub supuse la diferite condiții, și anume:

— răcirea profilului cu apă rece (20°C);
— răcirea profilului cu apă caldă;
— răcirea profilului cu aer.

Experiențele au dus la următoarele rezultate:

— Răcirea profilului direct prin stropire cu apă rece (20 — — 30°C) imediat la ieșirea din filieră produce deformări dimensionale foarte mari, astfel încît obținerea unui profil drept este practic imposibilă, chiar cînd se trage cu role.

— Răcirea prin introducere în apă rece produce, la contactul cu apa, deformații neregulate de formă circulară strînse sau sechele, atît în cazul utilizării băilor verticale, cît și la cele orizontale.

— Răcirea la suprafață prin cămașă metalică, la 20 — 30°C, produce tensiuni interne, datorită diferențelor de contracții în secțiunea tubului.

— Răcirea cu apă caldă (80 — 90°C) este mai convenabilă. Este de preferat să se utilizeze răcirea cu suprafețe metalice calde, la 80 — 90°C pentru calibrare; urmează răcirea în baie de apă, la 30 — 40°C. În acest mod se evită și formarea tensiunilor interne.

Lungimea băii de răcire pentru procedeul continuu este în funcție de diametrul țevii, grosimea peretelui și viteza de extrudere.

Din rezultatele experimentale obținute se pot trage următoarele concluzii:

1. Valoarea optimă a indicelui de curgere pentru Altenă prelucrabilă prin extrudere este de 1,5 ± 0,5.

2. Proporțiile optime din punct de vedere al extruderii pe utilaj normal sînt date de amestecul de polimer cu 5 — 30% negru de fum. Deoarece nu se cunoaște încă comportarea în timpul exploatării a tuburilor de polietilenă puternic șarjate cu negru de fum, proporția de negru de fum maximă în prezent va fi de 5% părți în greutate față de polimer. Șarjarea cu cantități mari de negru de fum ar avea avantajul de a scădea prețul de cost al tuburilor și de a mări rigiditatea lor, respectiv rezistența la plesnire. Proporția ridicată de negru de fum în amestecuri reduce proprietățile elastice, ceea ce afectează negativ rezistența la îngheț a conductelor.

3. Pentru obținerea unui profil satisfăcător din punct de vedere al aspectului, dimensiunilor, ca și al proprietăților

mecanice și hidraulice, este necesar să se urmeze un regim termic de calibrare și răcire în paliere, și anume :

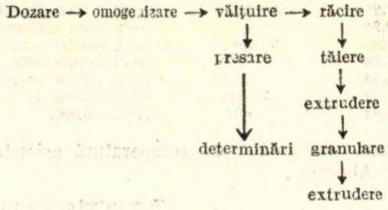
– temperatura de calibrare 70 – 80°C ;
– temperatura de răcire 35 – 45°C.

Răcirea cu apă rece, brusc, provoacă contracții mari, deformarea profilului și tensiuni interne.

4. Determinările s-au făcut pe următoarea rețetă:

Altenă	100 părți în greutate ;
parafină	2 – 3 părți în greutate ;
negru de fum	0 – 30 părți în greutate.

Amestecul de polimeri și ingredienți a fost supus următorului flux tehnologic :



Prelucrarea prin injecție

Încercările de formare prin injecție au avut ca scop să stabilească condițiile optime de lucru. În acest scop au fost concepute și realizate matrițe pentru confecționarea epruvetelor, precum și o matriță originală pentru determinarea capacității de curgere a materialului (fig. 16). În această matriță, materialul injectat parcurge un canal cu secțiune progresiv redusă și împărțit în trepte, așezate în zig-zag. În general, pentru determinarea capacității de curgere se folosește o matriță avînd gravat un canal în forma spiralei lui Arhimede.

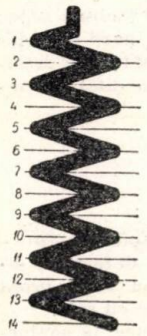


Fig. 16.

Față de această metodă, apreciem că metoda propusă de noi prezintă avantajul unei mai mari similitudini cu condițiile industriale de formare, unde deseori materialul injectat trebuie să-și schimbe brusc direcția de curgere și secțiunea de trecere.

După încercări preliminare de orientare, s-au stabilit următoarele condiții standard :

– temperatura cilindrului 220°C ;
– temperatura matriței 40°C ;
– presiunea 900 kgf/cm².

În aceste condiții s-a făcut determinarea curgerii în matriță, în funcție de I.C. determinat cu plastometrul.

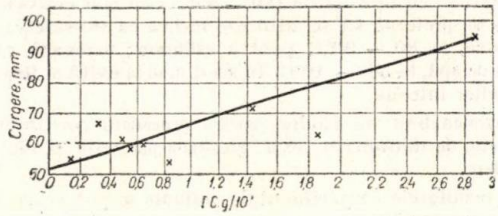


Fig. 17.

Rezultatele, prin alura curbei, cît și prin reproductibilitatea lor, arată o proporționalitate între cele două caracteristici, ceea ce este pe deplin normal și confirmă în același timp justețea metodei.

Stabilirea temperaturii optime a cilindrului de injecție

Rezultatele încercărilor preliminare sînt redate în următoarele diagrame :

a) σ_{max} scade aproape proporțional cu creșterea temperaturii cilindrului de injecție, efect care se explică probabil prin creșterea dezorientării macromoleculelor și printr-un început de descompunere (fig. 18).

b) *A*, % prezintă o variație cu un maxim pentru temperatura cilindrului de injecție de 240°C (fig. 19).

c) Rezistența la șoc (cu epruvete crestate) scade cu creșterea temperaturii cilindrului de injecție, trecînd printr-un

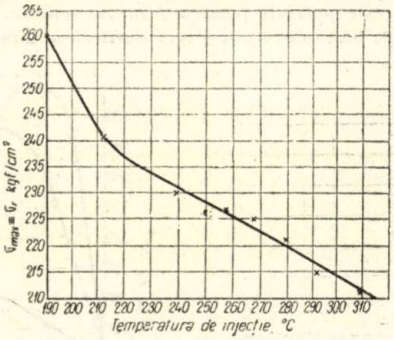


Fig. 18. Epruvete ISO prin injecție ; h – 3 mm ; v – 120 mm/min – 20°C

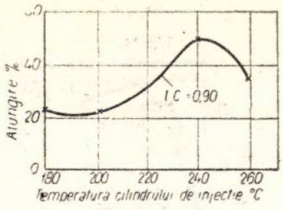


Fig. 19.

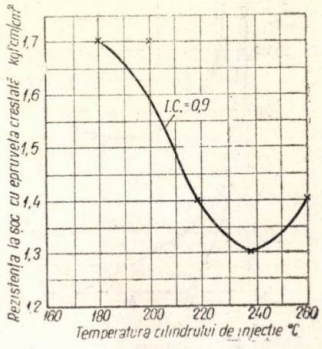


Fig. 20.

minim, după care arată o nouă creștere, care se poate datora unei erori experimentale, dar care a fost reprezentată pentru a fi semnalată în vederea unor cercetări ulterioare mai dezvoltate (fig. 20).

Stabilirea temperaturii optime a matriței de injecție

– σ_{max} crește în intervalul 40 – 50°C, ceea ce, de asemenea, justifică folosirea matriței încălzite (fig. 21).

– Rezistența la șoc pe epruveta crestată înregistrează un maximum la o încălzire a matriței de circa 40°C (fig. 22).

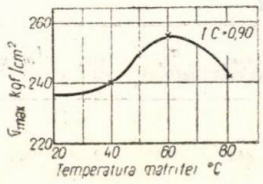


Fig. 21.

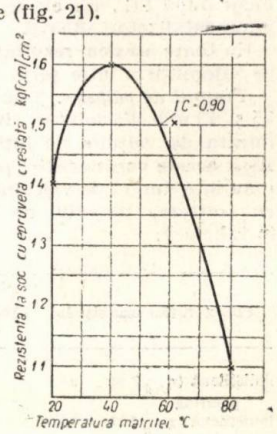


Fig. 22.

Încercări pe obiecte tip

În a doua etapă au fost făcute încercări de injecție cu ajutorul unei prese de transfer LBS (C.S.R.), căreia i s-a construit un dispozitiv compus dintr-un cilindru de alimentare, un cilindru și torpilă de injecție, placă mobilă, port-matriță și dispozitiv de aruncare a obiectului.

Încercările s-au făcut într-o matriță cu șase cuiburi, avînd fiecare cuib o altă formă convențională, pentru verificarea următoarelor caracteristici :

– capacitatea de curgere a materialului ;

— capacitatea de a se suda în matriță, materialul venind din două direcții;

— contracția;

— determinarea rezistenței la șoc pe aparat Dynstat.

Rezultatele se apreciază comparativ de la o injecție la alta.

O a doua serie de încercări s-a făcut pe aceeași mașină, urmărindu-se condițiile în care se obține injecția completă a unei farfurioare de o formă convențională, comparîndu-se aspectul obiectelor obținute. Rezultatele obținute prin ambele serii de încercări au stabilit că din polimer Altena, avînd indicele de curgere între 1,2 și 2,2, se pot obține obiecte injectate, complete, cu o suprafață frumoasă și fără deformații ulterioare.

Obținerea plăcilor de Altena

Plăcile de Altena destinate confecției de utilaj chimic se pot fabrica atît din polimeri unitari de tipul celor amintiți pentru extrudere și injecție, cît și din amestecul de polimeri care, avînd greutate moleculară foarte mare sau foarte mică, nu se pot utiliza ca atare.

Indicarea folosirii amestecului de polimer are în vedere crearea posibilităților de valorificare a materialelor necorespunzătoare, pentru extrudere sau injecție.

b) Folosind amestecuri foarte diferite de polimeri, intimitatea omogenizării se mărește și se poate chiar presupune că este posibilă formarea unei soluții între cei doi polimeri.

Foile vălțuite se presează în rame, la prese multietajate, încălzite cu vapori și răcite cu apă, după următorul regim:

— materialul se preîncălzește înaintea presării sau între platanele presei;

— presarea se face timp de 4 min/mm, la circa 30 — 40 kg/cm².

Pentru mărirea stabilității geometrice a plăcilor, se recomandă ridicarea presiunii la circa 80 — 100 kg pe durata răcirii.

Răcirea se face pînă la 30 — 40°C. Plăcile obținute se pot tăia, găuri, strunji, rula etc.

Pe baza lucrărilor experimentale de laborator, s-a propus o grupare a polimerilor rezultați din sinteză, după cum urmează:

— Altena E avînd indice de curgere 1,5 ± 0,5 și destinată prelucrării prin extrudere.

— Altena I avînd indice de curgere 1,7 ± 0,5 și destinată formării prin injecție.

— Altena P avînd indice de curgere 0,5 — 2 și destinată producției de plăci.

Rezultatele de laborator au fost verificate cu succes pe utilaje industriale, la fabrica de mase plastice „București" și la uzina ICECHIM.

Tabela 2

Proprietatea	Originea materialului	Notație	Dimensiunea	Valorile la temperatura °C					Metoda de determinare
					—30	20	45	80	
Viscozitatea	A	η_{red}	—	1,85	—	—	—	—	Cu viscozimetrul Ostwa d
	H			2,50	—	—	—	—	
Indice de curgere	H	I.C.	g/10 min	1,86	—	—	—	—	ISO 106/56
	A			1 36			—		
Limita de curgere	H	σ_{max}	kgf/cm²	—	560	230	183	103	ISO SP.163
	A			—	470	250	220	122	
Alungire la σ_{max}	H	A_{rev}	%	—	—	9	8	8	ISO SP.163
	A			—	—	10	8	9	
Limita la tensiuni constante	H	σ_c	kgf/cm²	—	—	120	108	71	ISO SP.163
	A			—	—	133	129	77	
Alungire maximă	H	A_{max}	%	—	—	800	950	950	ISO SP.163
	A			—	—	600	950	950	
Modul de elasticitate la încovoiere	H	E_i	kgf/cm²	—	—	2700	—	—	ASTM D-1045/51
	A			—	—	3500	—	—	

H — Hostalen; A — polietilenă produsă în R.P.R.

Drept condiții generale de lucru se recomandă următoarele:

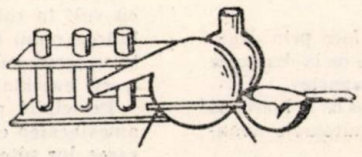
Polimerii cu parafină (3%) și cu negru de fum (sau bioxid de titan și coloranți) se amestecă în malaxor timp de circa 1/2 — 1 oră.

Amestecul se vălțuiește timp de 30 min. Prelungirea duratei de vălțuire față de recomandările pentru extrudere și injecție se bazează pe următoarele considerente:

a) În cazul extruderii și injecției, omogenizarea se continuă la operația de granulare.

Produsul Altena este similar produselor străine, așa după cum se poate vedea din compararea caracteristicilor sale cu un polimer străin „Hostalen", prezentate în tabela 2.

Se poate spune deci, în concluzie, că polimerul indigen „Altena" este pe deplin utilizabil pentru înlocuirea produselor de import similare. Datorită culorii sale încă închisă, se recomandă pentru moment folosirea polimerului pentru articole de uz industrial, unde punctul de vedere principal este calitatea produsului și nu nuanța sa.



POLIMERIZAREA PROPILENEI DIRECT DIN FRACȚIUNEA C_3

R. Mihail, R. Istrățoiu, A. Topciu și Gh. Petrescu

I. Considerații care au dus la selecționarea procedeului

Pornind de la o cercetare de laborator, polipropilena a căpătat o dezvoltare industrială vertiginoasă într-un timp scurt, de 2 — 3 ani. Această dezvoltare se datorește abundenței de materie primă — propilena — pentru care multă vreme nu s-au găsit decît utilizări limitate, cît și proprietăților excepționale ale acestui polimer care, după părerea noastră, va înlocui în bună parte polistirenul.

În R.P.R., atenția dată acestui polimer pleacă tocmai de la considerentele enunțate : dispunem de bogate rezerve de materie primă alifatică, după cum avem numai resurse limitate de aromatice. Era deci natural să ne gîndim a obține un „polistiren pe bază alifatică", ceea ce după vederile noastre este propilena.

Considerînd că în viitorul apropiat va trebui să producem tonaje importante de polipropilenă, am fost determinați să experimentăm procedeul obținerii ei la nivelul unei instalații semi-industriale pentru ca rezultatele obținute să poată fi evaluate atît tehnic, cît și economic. În momentul cînd am atacat această problemă, ne-am lovit de dificultatea că, din cauza lipsei unei instalații de separare, nu dispuneam de propilenă concentrată, indicată în literatură pentru polimerizare. Căutînd o soluție, am ajuns să încercăm obținerea polipropilenei direct din fracțiunea C_3, de care dispunem în rafinăriile noastre.

Datele din literatură indică utilizarea unui monomer cu concentrație mare în gaze (peste 95 %), iar polimerizarea se efectuează într-un solvent hidrocarbonat (pentan, hexan, heptan, benzină etc.).

Procedeul așa cum este descris în literatură prezintă următoarele dezavantaje :

— Necesită separarea propilenei din fracțiunea C_3, provenită din gazele de la cracare.

Astfel, după datele unor rafinării, gazele de cracare conțin circa 25 % fracțiunea C_3 de 90 % puritate, care la rîndul ei conține circa 30 % propilenă, deci pentru 1 kg monomer este necesar să se prelucreze 3,35 kg fracțiune C_3 și circa 15 kg gaze de cracare ; dacă prelucrarea gazelor de cracare în sensul separării fracțiunilor C_2, C_3, C_4 etc. se face în orice caz pentru obținerea celorlalte olefine, a doua operație de separare a fracțiunii C_3 în indivizi urmează să se facă în mod special, pentru obținerea propilenei monomer.

— Folosirea unui mediu de reacție implică în primul rînd obținerea acestuia în stare de puritate necesară polimerizării (benzină de extracție, interval de fierbere 70 — 90°C, liberă de aromate, sulf, umiditate etc.) deci, la un cost relativ ridicat.

— De asemenea, după polimerizare, îndepărtarea completă a solventului din polimer necesită un utilaj special și consum de energie.

Cum polimerizarea se poate efectua atît cu monomer în stare gazoasă (3 — 5 — 10 at), cît și cu monomer în stare lichidă (20 — 30 at), fără mari deosebiri în greutăți de manipulare (în afară de aparatură care trebuie construită pentru ca să reziste la presiuni mai mari), s-a născut ideea că, fără a separa propilena din fracțiunea C_3 și lichefiind această fracție, s-ar putea utiliza ca solvent chiar propanul care însoțește monomerul, polimerizarea avînd loc într-un sistem propilenă-propan.

Presiunea de lucru este echivalentă cu tensiunea de vapori a amestecului propan-propilenă, la temperatura de reacție (50 — 80°C), deci 20 — 30 at.

Îndepărtarea solventului (propan) se poate face prin degazarea amestecului după polimerizare, iar gazele de la degazare sînt conduse pentru alte utilizări (vezi mai departe).

În felul acesta, în afară de faptul dezavantajos că se lucrează la presiune mai mare, procedeul prezintă următoarele avantaje :

— elimină operația de separare a propilenei din fracțiunea C_3 ;

— elimină prezența unui solvent străin în operația de polimerizare, deci, dificultățile întîlnite în legătură cu procurarea și depozitarea acestuia ;

— permite recuperarea integrală a propanului (solventului) ;

— elimină operația de filtrare a benzinei împreună cu metanolul cu care s-a descompus catalizatorul, din care amestec metanol-benzină urma să se recupereze componenții ;

— polimerul obținut nu riscă să conțină resturi de solvent ;

— operația de spălare a monomerului este mult simplificată.

Încercările noastre de laborator s-au făcut deocamdată pe o fracțiune C_3 sintetică (amestec propan-propilenă asemănător cu cel indicat de analizele fracțiunii C_3 de la rafinării), iar în prezent, procedeul se definitivează chiar pe fracțiunea C_3 provenită de la rafinării.

Plecînd de la considerațiile de mai sus, ne-am propus să studiem problemele specifice noului procedeu, și anume :

— Desulfurarea și purificarea fracțiunii C_3 pentru a fi aptă pentru polimerizare.

— Polimerizarea propilenei conținute în fracțiunea C_3, fără a utiliza un alt solvent.

— Utilizarea gazelor reziduale care rămîn de la polimerizare.

— Stabilirea unei scheme tehnologice care să servească la proiectarea unei instalații semi-industriale.

II. Desulfurarea fracțiunii

Fracțiunea C_3 ce va fi utilizată la polimerizare se obține din gazele de la cracarea termică a păcurii, prin separarea ei de fracțiile superioare.

Fracțiunea C_3 astfel obținută conține compuși cu sulf sub formă de hidrogen sulfurat și mercaptani, care trebuie îndepărtați înainte de polimerizare.

Desulfurarea fracțiunii C_3 se poate face în stare de vapori sau în stare lichidă.

— În stare de vapori, desulfurarea se poate face cu ajutorul dietanolaminei (metodă utilizată în U.R.S.S. pentru purificarea gazelor de hidrogen sulfurat, în vederea utilizării lor drept combustibil la motoarele compresoarelor folosite la fracționarea gazelor), prin trecerea pe sodiu topit, prin trecerea prin dispersii de metale alcaline în hidrocarburi sau prin utilizarea compușilor organo-metalici, în speță compuși alchil-aluminiu halogenați sau nehalogenați.

— În stare lichidă, purificarea fracțiunilor petrolifere de compuși cu sulf se face în mod curent prin spălarea fracțiunilor cu soluții de NaOH sau plumbit de sodiu.

Avînd în vedere situația locală, și anume faptul că fracțiunea C_3 va fi livrată, de către rafinărie, lichefiată și considerînd că utilizarea ei la polimerizare se face tot în stare lichidă, purificarea în stare lichidă apare ca fiind cea mai indicată.

Analiza cromatografică a fracțiunii C_3 a dat un conținut net de propilenă de 30 % (după cum se vede în cromatograma din fig. 2) :

— etan	11,8 % ;
— eltilenă	0,8 % ;
— propan	54,1 % ;
— propilenă	33,3 %.

Analiza de sulf a dat un conținut de sulf în greutate de 0,34 %. Prin operația de desulfurare s-a ajuns la un conținut în sulf de 0,0005 — 0,001 % în greutate, considerat satisfăcător pentru polimerizare.

Procesul de desulfurare constă în absorbția compușilor cu sulf în soluție de NaOH. Avînd în vedere solubilitatea hidrogenului sulfurat în apă, pentru îndepărtarea lui parțială, în vederea reducerii consumului de NaOH, înainte de a se trece fracțiunea C_3 peste soluția de NaOH, se spală cu apă.

Principiul care stă la baza sistemului de absorbție este amestecarea cît mai intimă a celor două faze lichide și separarea lor ulterioară.

În laborator, amestecarea s-a făcut într-o autoclavă de presiune, din V2A, cu agitator ancoră, separarea făcîndu-se prin destinderea gazului; în instalația semi-industrială, amestecarea se va face în „mixere" speciale, de unde cele două faze sînt separate în separatoare, iar fracțiunea C_3 desulfurată după uscare este trimisă la instalația de polimerizare.

Instalația semiindustrială (fig. 1) se va compune din vasele de depozitare T_1, T_2, separatoarele de apă SA_1 și SA_2, separatoarele de leșie Ss_1, Ss_2 și Ss_3, separatorul de picături D, mixerele Ma_1, Ma_2, Ms_1, Ms_2, Ms_3, toate din tablă OL, precum și pompe cu pistol acționate de abur.

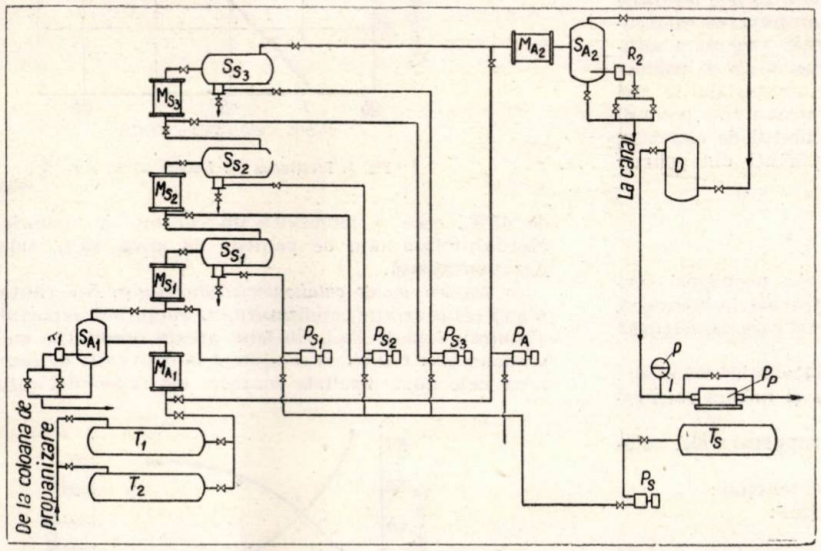


Fig. 1. Instalație industrială de desulfurare a fracțiunii C_3; T_1, T_2 — vasele de depozitare a fracțiunii C_3; SA_1, SA_2 — separatoarele de apă; Ss_1, Ss_2, S_3 — separatoarele de leșie; D — separator de picături; Ma_1, Ma_2, MS_1, MS_2, MS_3, — mixere; TS — vas depozit NaOH 18 °Bé; PA — pompă de apă.

Din lucrările întreprinse pînă acum ne putem aștepta la următoarele consumuri specifice:

a) În ipoteza că leșiile de sodă nu se recuperează prin utilizarea lor în alte scopuri:

NaOH 0,025 – 0,030 kg/kg fracțiune C_3
Apă 8,000 kg/kg fracțiune C_3.

b) În cazul utilizării în alte scopuri a leșiilor rezultate de la desulfurare:

NaOH 0,010 – 0,015 kg/kg fracțiune C_3
Apă 8,000 kg/kg fracțiune C_3.

Considerăm aceste rezultate ca satisfăcătoare.

III. Polimerizarea

Polimerizarea propilenei poate fi condusă în două sisteme:

— barbotarea fracțiunii C_3 printr-un solvent, sub o presiune oarecare, mai mică decît cea corespunzătoare lichefierii fracțiunii C_3;

— lichefierea fracțiunii C_3 și polimerizarea propilenei în propanul prezent, folosit ca solvent.

Noi ne-am concentrat atenția asupra ultimului sistem pe considerentul concentrației de propilenă în mediul de reacție.

La polimerizarea propilenei concentrate în solvent, concentrația maximă atinsă de propilenă în sistemul de reacție, în condițiile cele mai frecvente folosite, este de 50%. Prin lichefierea fracțiunii C_3, concentrația propilenei în sistemul de reacție va fi de aproximativ 30%, comparabilă cu cea dinainte. Tendința de a polimeriza la concentrația maximă permisă de compoziția fracțiunii C_3 este determinată de faptul că, restul condițiilor fiind aceleași, greutatea moleculară a polimerului format crește cu concentrația monomerului.

În sistemul selecționat pentru polimerizare, presiunea este în funcție directă de temperatura de lucru și nu poate fi variată independent. Din această cauză, tendința a fost să lucrăm în general la temperaturi mai mici, căutînd un optimum simultan pentru trei factori: viteza de reacție, presiunea de lucru și conversia.

Partea experimentală

A. Materii prime

1. Fracțiunea C_3. Așa cum s-a spus mai înainte, deoarece nu s-a dispus din primul moment de fracțiunea C_3 de la rafinărie, prin analogie cu analizele asupra acestei fracțiuni, care arătau un conținut de 30% olefină, s-a preparat în laborator o fracțiune C_3 sintetică.

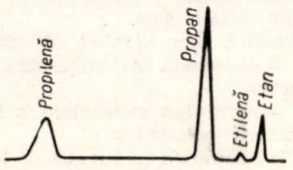


Fig. 2. Cromatograma.

Fracțiunea C_3 astfel obținută s-a uscat prin trecere în fază gazoasă prin turnurile cu $CaCl_2$, NaOH, P_2O_5, barbotor cu monoclorură de dietilaluminiu și a fost lichefiată și păstrată în butelii de presiune pe monoclorură.

2. Catalizatorii organo-metalici. S-au folosit:

— Trietilaluminiu $Al(C_2H_5)_3$.

— Dietilcloraluminiu $AlCl(C_2H_5)_2$.

— Sesquiclorură de etilaluminiu $X\ (C_2H_5)_2AlCl + Y\ (C_2H_5)AlCl_2$.

— $TiCl_3$.

$TiCl_3$ s-a preparat în laborator prin reducerea $TiCl_4$ în curent de hidrogen pe sîrmă de wolfram, la aproximativ 1 000°C.

B. Aparatura

S-a lucrat în autoclave tip bombă calorimetrică de 350 cm³, agitate basculant într-o baterie de băi termostatate; sistemul este prevăzut cu manometru pentru fiecare autoclavă și un registrator de presiune.

De asemenea, s-a lucrat și în autoclave de 4 litri din V2A, prevăzute cu agitator ancoră cu 180 rot/min, manta de încălzire, manometru, înregistrator de presiune, stuț de intrare a gazului, gură de încărcare a catalizatorului.

C. Modul de lucru

Se purjează autoclava cu un curent de gaz inert (azot cu mai puțin de 3% oxigen, purificat prin barbotare în soluție cuproamoniacală și uscat pe H_2SO_4 și P_2O_5); catalizatorul și cocatalizatorul se introduc fie în fiole de sticlă închise, care se sparg în autoclavă în timpul polimerizării, fie suspendat într-o foarte mică cantitate de benzină uscată, benzină tip Kalbaum (p. f. 70 — 90°C). Toate cîntăririle și celelalte operații se fac sub azot. Se închide capacul autoclavei, se videază, se purjează din nou cu fracțiunea C_3 și apoi se introduce

fracțiunea C_3 lichidă; aceasta se realizează răsturnînd butelia cu fracțiunea C_3 cu capul în jos și făcînd legătura între butelie și autoclavă, cu ajutorul unei țevi de cupru cu doi olandezi; fracțiunea C_3 lichidă curge în autoclavă sub propria ei presiune de vapori.

Autoclava tip bombă calorimetrică se montează în baia termostatată și se agită la temperatura de lucru; cînd se lucrează cu autoclave cu agitator, se dă drumul la agitare și încălzire, menținîndu-se temperatura de lucru.

Pentru o mai bună amestecare a materialului, s-au introdus în autoclava cu agitare basculantă bile de oțel sau de porțelan.

După terminarea polimerizării, se destind gazele reziduale și apoi se introduce metanol pentru descompunerea catalizatorului (această operație făcîndu-se în totală absență a aerului) se desface autoclava, se evacuează suspensia de polimer în metanol și se filtrează. După filtrare, materialul se mai spală de 3 — 4 ori cu metanol. În felul acesta toți produșii de descompunere ai catalizatorului — alcoolatul de aluminiu, esterii acidului titanic etc. — sînt îndepărtați din polimer și trecuți în soluție.

Rezultate

Deoarece condițiile de polimerizare ale propilenei concentrate au fost amănuntit studiate și publicate în literatură, ne-am limitat a studia numai acei parametri care caracterizau noul sistem ales.

Astfel, am urmărit să stabilim următoarele funcțiuni:

— conversia în funcție de concentrația și natura catalizatorului;

— greutatea moleculară în funcție de raportul molar catalizator/cocatalizator;

— conversia în functie de temperatura reacției;

— conversia în funcție de durata reacției;

— importanța agitării.

a) Concentrația catalizatorului. Se știe din literatură că viteza de reacție este proporțională cu cantitatea de $TiCl_3$ utilizată în reacție: pe de altă parte, greutatea moleculară este sensibil dirijată de raportul molar alchilaluminiu/$TiCl_3$.

Cum în urma prelucrărilor mecanice s-a constatat că cele mai bune proprietăți fizico-mecanice le au polimerii cu greutate moleculară în jurul a 300 000, s-a căutat să se găsească o concentrație de catalizatori cît mai scăzută, în așa fel ca să se atingă greutatea moleculară amintită și în același timp și o conversie de circa 60%. S-a considerat această conversie optimă, deoarece concentrația în solide a amestecului propan-propilenă-polipropilenă nu trebuie să depășească 18%, pentru ca aceasta să poată circula într-o instalație continuă prin pompe și conducte; în felul acesta, din cele 30 procente de propilenă, trebuie să polimerizeze 18, adică 60%.

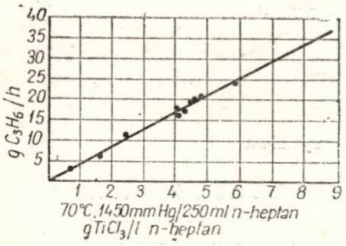


Fig. 3.

Concentrația catalizatorului trebuie considerată nu numai față de monomer, ci față de întreg mediul de reacție, deoarece experiențele au arătat că mersul polimerizării este influențat în acest sens; aceeași concentrație de catalizator față de mediul de reacție la diverse diluții de monomer (față de solvent) duce la rezultate diferite (tabela 1).

Tabela 1

Proba	Concentrația catalizatorului față de monomer, %	Raport molar	Concentrația catalizatorului față de mediul de reacție, %	Conversia, %
Propilenă + benzină 50/50	2,5	3	1	80
Fracțiunea C_3 propilenă + propan 30/70	4,2	3	1	60
Propilenă + propan 30/70	2,5	3	0,60	2

În cazul de față concentrația oarecum mică de monomer (30% față de situația cînd se lucrează cu propilenă și solvent 50%) va duce la un consum de catalizatori ceva mai mare, care însă nu poate face dezavantajos procedeul.

Din fig. 4 se vede că la raportul molar monoclorură/$TiCl_3$ = = 9 se atinge un plafon superior de peste 2% catalizator față de mediul de reacție, pentru a se obține o conversie

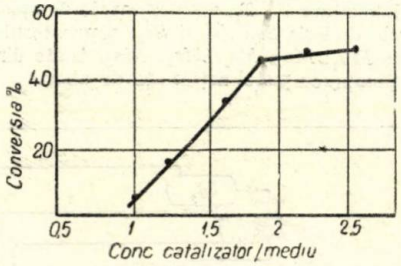


Fig. 4. Fracțiunea C_3. Raport molar = 9.

de 45%, ceea ce reprezintă un consum de monoclorură de dietilaluminiu față de polimer de circa 13%, soluție net dezavantajoasă.

b) Raport molar catalizator/cocatalizator. S-a căutat să se scadă concentrația catalizatorului, micșorînd raportul alchilaluminiu față de $TiCl_3$. În felul acesta, greutățile moleculare scădeau și a trebuit să se ajungă la o situație de compromis, între cele două rezultate contrare ale raportului catalizator/

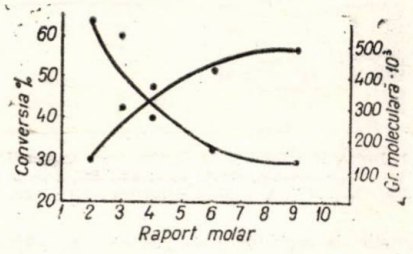


Fig. 5. Fracțiunea C_3.
Conversie față de cantitatea $TiCl_3$ concentrație 1% față de mediu.

cocatalizator: conversia și greutatea moleculară (de altfel situația este aceeași și la polimerizarea descrisă de literatură, cu solvent).

Cum la toate rapoartele pentru a avea o conversie acceptabilă nu s-a putut scădea concentrația de 1% (socotită în concentrație de complex catalizator față de mediul de reacție), s-au făcut o serie de polimerizări la această concentrație (fig. 5), urmărindu-se pe de o parte conversia, iar pe de altă parte greutatea moleculară a polimerului.

Se vede că, la raportul molar 9, conversia este mică (30%), dar greutatea moleculară mare (aproape 500 000), iar la raport molar 2, conversia este de peste 60%, dar greutatea moleculară este puțin mai mare de 100 000. Cu concentrație de catalizator mai mare și raport molar de la 12 la 15, s-au obținut polimeri cu greutate moleculară tot în jurul a 400 000 — 500 000; de aceea s-a renunțat la raporturi molare mai mari de 9.

Se vede din diagramă că situația cea mai avantajoasă este pentru raportul între 3 și 4 (ceea ce corespunde cu datele de literatură pentru polimerizarea cu propilenă pură). În cazul nostru special, pentru proprietățile mecanice ale polimerului pe care ni le propusesem, am ales situația cea mai avantajoasă: raportul molar 3, unde se putea conta pe o conversie pînă la 60% și o greutate moleculară în jurul a 300 000.

În felul acesta, pentru un polimer corespunzător se consumă circa 3,8% monoclorură de dietilaluminiu.

Din experiențele cu trietilaluminiu s-a ajuns la concluzia că în cazul cînd se lucrează cu acest catalizator, se poate conta pe o scădere de minimum 10% a consumului specific; de asemenea, într-o instalație industrială unde pierderile și erorile sînt mai mici, se poate presupune că va rezulta un consum mai mic de catalizatori.

c) *Conversia în funcție de temperatura reacției.* Temperatura este unul din parametrii cei mai importanți ai reacției de polimerizare a propilenei, fiind parametrul care influențează simultan și contradictoriu mersul reacției și calitatea polimerului. Pe de o parte, conversia crește cu temperatura — pînă la anumite limite — iar pe de altă parte, greutatea moleculară a polimerului scade cu temperatura.

După cum se vede din datele experimentale din fig. 6, variind temperatura de reacție între 30 și 80°C, se obțin

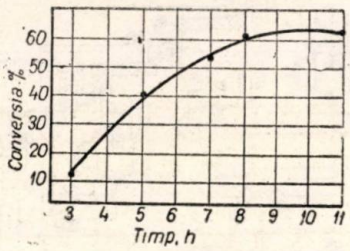


Fig. 6. Fracțiunea C_3.

conversii între 20 și 60% și greutăți moleculare între 170 000 și 1 000 000 (restul condițiilor fiind constante). Ca și la raportul molar, a trebuit aleasă o cale de compromis între aceste două efecte contrarii, ținînd seamă și de faptul că greutățile moleculare mai mari de 350 000 nu sînt de dorit, din cauza dificultăților ce intervin la prelucrarea polimerului. Astfel, s-a considerat că temperatura între 60 și 70°C este optimă, deoarece în acest mod se atinge o greutate moleculară în jurul a 300 000 și o conversie de 55 — 60%, ceea ce considerăm ca satisfăcător pentru scopurile propuse.

d) *Conversia în funcție de durata reacției.* În general, datele de literatură exprimă conversia în grame polimer pe litrul de solvent și oră, ceea ce înseamnă că durata reacției influențează în mod favorabil conversia monomerului.

Acest lucru s-a verificat și în cazul polimerizării fracțiunii C_3, deși condițiile sînt oarecum schimbate (la polimerizarea cu propilenă pură în stare gazoasă, concentrația monomerului

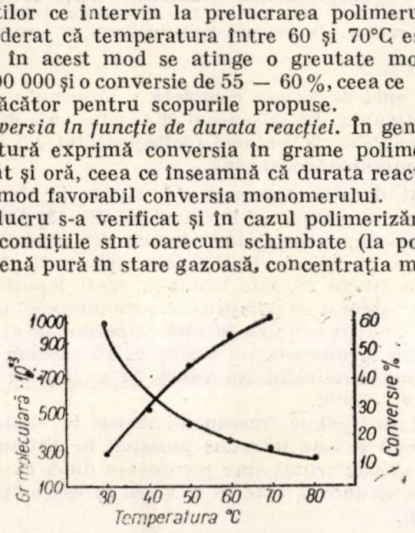


Fig. 7. Fracțiunea C_3.

față de solvent este constantă, datorită introducerii continue în timpul reacției, pe cînd în cazul fracțiunii C_3, concentrația monomerului scade în timp).

După cum se vede din fig. 7, conversia crește cu timpul de reacție, pînă la un anumit plafon, cînd mărirea duratei reacției are o influență neînsemnată asupra cantității de polimer obținut.

De aceea, s-a ales ca durată optimă de polimerizare timpul de opt ore, care asigură o conversie de 60%, considerată satisfăcătoare.

e) *Importanța agitării.* S-a constatat că agitarea are o deosebită influență asupra reacției, atît în ceea ce privește cantitatea, cît și calitatea produsului.

S-a lucrat cu autoclavă cu agitare basculantă, care s-a dovedit insuficientă, obținîndu-se polimeri aglomerați sub formă de bulgări, foarte greu de prelucrat ulterior.

Autoclava rotativă cu bile de porțelan (care funcționa ca o moară cu bile) a dat rezultate bune, obținîndu-se polimer pulverizat cu o conversie de 60%.

Cînd s-a lucrat în autoclave cu agitator tip ancoră, cu diametrul de 20 cm, la 72 rot/min, polimerizarea a fost slabă din punct de vedere al conversiei; la 200 rot/min, conversia era de 50 — 60%, dar timpii de reacție foarte lungi (15 ore). Cînd s-a lucrat cu propilenă concentrată în mediu de benzină, la 10 at, la aceeași turație, existau timpi de „stagnare a reacției", cînd monomerul nu mai era absorbit. După 2 — 3 ore, absorbția începea iarăși în mod normal.

La turația de 300 rot/min toate aceste neajunsuri erau evitate. În consecință, pentru instalația semi-industrială s-a recomandat o agitație de 300 rot/min.

IV. Caracterizarea polimerilor

Caracterizarea polimerilor s-a făcut prin măsurători: viscozimetrice, cenuși, puncte de înmuiere și proprietăți fizico-mecanice.

1. Viscozitatea. Proba pentru determinarea viscozității s-a făcut asupra unei soluții de polimer 0,1 — 0,5% în tetralină, la 135°C.

Soluția de polimeri în tetralină se face la cald, chiar în momentul determinării; o ședere îndelungată la cald poate da naștere la degradări oxidative.

Viscozitatea se determină cu ajutorul unui viscozimetru Oswald, într-o baie de parafină termostatată la 135°C.

S-a calculat greutatea moleculară după formula:

$$[\eta] = 1{,}18 \cdot 10^{-3} \cdot M_n^{0{,}65}$$

Viscozitatea intrinsecă s-a determinat prin trasarea curbei: viscozitatea relativă = f (concentrația) la 3 — 4 concentrații (între 0,1 și 0,5%) și extrapolare la $c = 0$.

Polimerii preparați în lucrările noastre au avut în medie viscozitatea intrinsecă între 2,5 și 5,5 și greutăți moleculare între 130 000 și 450 000.

2. Cenuși. Pentru determinarea cenușii, s-au calcinat timp de două ore, la temperatura de 1 000°C, probe de circa 1 g polipropilenă uscată, în creuzete tarate. S-au obținut cenuși între 0,06 și 0,2%.

Cenușile de 0,1 — 0,2% s-au obținut prin spălarea polimerului cu metanol. Sub 0,1% s-au obținut în cazul unei spălări speciale, prin fierbere cu peroxid de benzoil și acid lauric în benzină.

3. Punct de înmuiere. Punctul de înmuiere se determină cu ajutorul unui bloc de cupru încălzit, prevăzut cu un termometru; blocul este încălzit cu 2 — 3°C/min. Se urmărește, sub microscop, momentul cînd cristalele încep să se topească și se notează temperatura. După 130°C, viteza de încălzire este mai mică (1°/min), iar în apropierea punctului de înmuiere, și mai mică.

La polimerii obținuți de noi, punctele de înmuiere au fost cuprinse între 164 și 170°C.

4. Proprietățile fizico-mecanice. Dintre analizele fizico-mecanice, s-au făcut cele indicate mai jos (tabela 2).

Tabela 2

Proba	I	II	III	Literatura
Greutate moleculară	340 000	—	230 000	—
Duritate, °Shore	93	95	96	—
Rezistența la tracțiune, la rupere, kgf/cm²	266	304	290	300
Alungire la rupere	70 — 500	40 — 210	8 — 120	5 — 700
Modul de elasticitate la flexiune, kgf/cm²	2 100	3 100	3 200	—

De asemenea, polimerii obținuți au fost extrudați și injectați cu bune rezultate. proprietățile de curgere dovedindu-se a fi mai bune decît ale polietilenei de joasă presiune.

Pentru injecție, s-a lucrat la o presiune de 850 kg/cm² și la temperatura de 220 — 250°C.

V. Utilizarea gazelor reziduale

Fracțiunea C_3 care intră în autoclava de polimerizare are compoziția: 30% propilenă și 70% propan.

După polimerizare, fracțiunea iese cu compoziția: 14,5% propilenă și 85,5% propan.

Aceste gaze reziduale pot fi întrebuințate în mai multe feluri :

— pot merge la o stație de concentrare unde să atingă concentrația de 30 % propilenă ;

— pot fi utilizate la stația de preparare a propilenclorhidrihei (pentru propilen-glicol). Prepararea propilenglicolului pe calea propilen-clorhidrinei — propilen-oxid este una din alternativ) ; descompunerea se face cu metanolul care vine de la filtrul rotativ 19_2.

Menționăm că descompunerea se face prin adăugarea polimerului în trepte, în metanolul care se află deja în vasul de descompunere, pentru a evita supraîncălzirile datorite căldurii de reacție ; în timpul acesta, ventilul de degazare *14* este deschis.

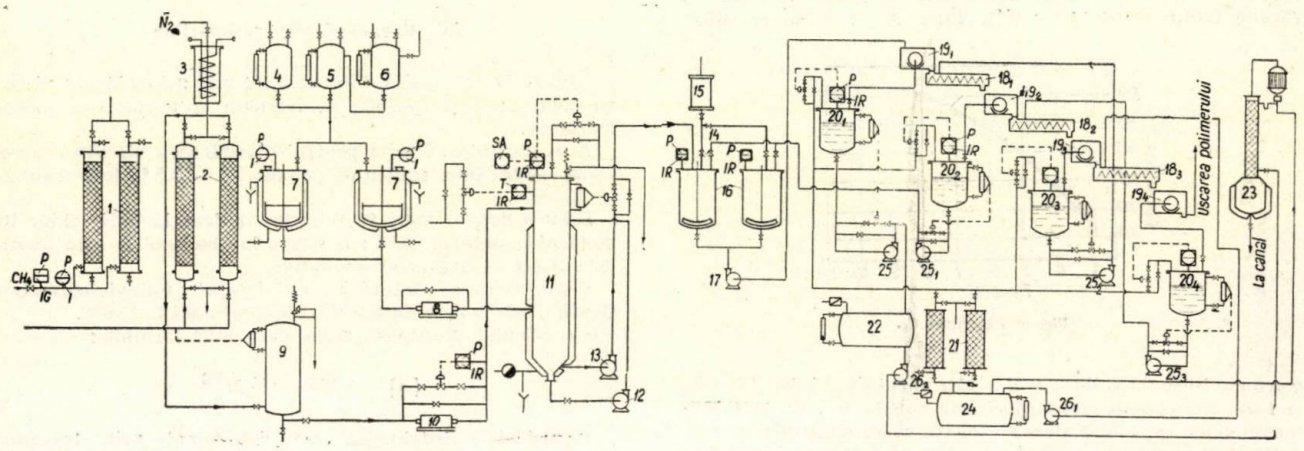


Fig. 8. Instalație industrială de polimerizare a fracțiunii C_3 : *1* — turnuri de purificare CH_4 ; *2* — turnuri de uscare a fracțiunii C_3 ; *3* — turn de încălzire N_2 ; *4* — vas măsură monoclorură de dietilaluminiu ; *5* — vas măsură $TiCl_3$; *6* — vas măsură propan lichid ; *7* — vas pentru complexul de catalizatori ; *8, 10, 12,13* — pompe ; *9* — rezervor fracțiune C_3 ; *11* — reactor ; *14* — ventil ; *15* — separator picături ; *16* — vas descompunere ; *17, 25,* — pompe ; *18* — amestecător cu dublu șnec ; *19* — filtru rotativ ; *20* — vas tampon ; *21* — vas cu cărbune activ ; *22* — vas depozit metanol epuizat ; *23* — coloană distilare metanol ; *24* — vas rezervor metanol curat.

cele mai bune soluții pentru obținerea acestui produs, deoarece prin oxidarea propilenei nu s-au obținut încă rezultate bune.

Utilizarea fracțiunii C_3 cu 17 % propilenă prezintă avantajul că în felul acesta se recuperează circa 75 % olefină existentă (după reacționare gazele mai conțin circa 3 — 4 % propilenă care se pierde).

VI. Schema instalației tehnologice (instalație continuă)

După rezultatele obținute în laborator, s-a propus pentru instalația semi-industrială următoarea schemă de instalație (fig. 8).

Fracțiunea C_3 de la instalația de desulfurare trece cu ajutorul pompei P_p prin turnurile de uscare *2*, care conțin alumină activată. Regenerarea aluminei se face cu azot încălzit în aparatul *3*.

De aici, fracțiunea C_3 trece în rezervorul *9* și apoi în vasul de reacție *11*, prin pompa *10*.

Complexul de catalizatori se prepară alternativ în vasele *7*, alimentate de vasele de măsură de monoclorură de dietilaluminiu *4* și $TiCl_3$ *5*, care este suspendată în propanul lichid ce vine din vasul *6*.

Reactorul *11*, cu funcționare continuă, este alimentat prin partea superioară cu fracțiune C_3 lichidă, iar pe la mijloc cu catalizator din vasul de amestec *7*. Introducerea catalizatorului cu ajutorul pompei *8* se face în momentul cînd fracțiunea C_3 din reactor are temperatura de 70°C. În reactor, materialul este recirculat cu pompa *12*.

Prin partea inferioară a reactorului se scoate, pe baza diferenței de presiune, complexul de polimer-fracțiune C_3 lichidă, care este dus, cu ajutorul pompei *13*, în vasul de descompunere *16* (se pot pune două vase care să funcționeze

Urmează apoi degazarea completă a propanului și propilenei nereacționate, din amestecul de reacție, care după separarea de picăturile de metanol (deflegmatorul *15*) sînt duse la stația de propilen-clorhidrină.

Din vasul de descompunere *16*, suspensia de polimer trece cu ajutorul pompei *17* în filtrul rotativ 19_1 și de aici în trenul de descompunere-spălare, format din amestecătoarele cu dublu șnec *18*, filtrele *19* și vasele tampon *20*. Metanolul epuizat de la filtrul 19_1 este trimis la vasul depozit *22*.

Vidul este asigurat cu pompele *25*, prin intermediul vasului tampon *20*. Pentru evitarea intrării vaporilor de benzină în pompa de vid se intercalează vasele *21* cu cărbune activ.

Regenerarea cărbunelui din vasele *21* se face cu azot sau metan, la 80—100°C.

În trenul de spălare, metanolul merge în contracurent, în așa fel încît el este introdus proaspăt în ultimul vas de spălare 18_1 și este trimis spre recuperare după ce a parcurs tot trenul de spălare și a trecut în vasul de descompunere *16* și filtrul 19_1.

După filtrul rotativ 19_4, polimerul este trecut la uscare.

Menționăm că toată această operație de descompunere-spălare se face sub curent de gaz inert, în totală absență a aerului (alimentarea cu metan de la instalația *1*).

Metanolul epuizat stocat în tancul *22* este distilat pe coloana *23* și apoi se recirculează (vas rezervor *24*).

Spălarea cu metanol poate fi înlocuită cu spălare cu apă (după descompunerea cu cantități minime de metanol), în cazul cînd nu se cer condiții speciale pentru polimer, respectiv cenușă sub 0,2 % ; aceasta se întîmplă cînd se utilizează polipropilena pentru confecționarea diferitelor obiecte de uz casnic sau alte obiecte de larg consum, care nu sînt neapărat necesar să fie complet transparente.

POLIESTERI CU NUCLEU PIRIDINIC ÎN CATENA MACROMOLECULARĂ

Alex. Lupu şi M. Opriş

Producţia industrială a fibrelor poliesterice pe bază de polietilen tereftalat creşte în mod vertiginos.

Aceste progrese se datoresc îndeosebi proprietăţilor remarcabile ale acestui tip de fibră sintetică: rezistenţă mare la tracţiune şi la frecare; capacitatea de păstrare a formei; tuşeu cald asemănător cu al lînii etc.

Fibrele poliesterice prezintă însă şi unele caracteristici dezavantajoase. Printre acestea menţionăm îndeosebi rigiditatea şi friabilitatea firelor neetirate, ceea ce crează dificultăţi la etirare şi hidrofobia lor. Aceste caracteristici, pe lîngă avantaje, au drept consecinţă şi capacitatea mică de vopsire, ceea ce pune probleme grele la colorarea materialelor textile produse din fibre poliesterice.

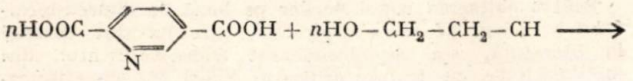
Dezavantajele se datoresc îndeosebi cristalinităţii foarte înaintate a polietilen-tereftalatului, care este o consecinţă directă a structurii perfect simetrice şi a prezenţei unui număr important de legături parafenilenice în macromoleculă.

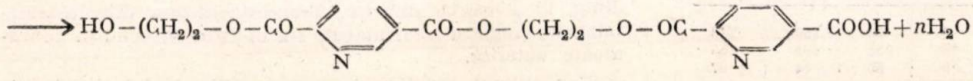
Trebuie avut însă în vedere că şi unele proprietăţi importante ale fibrelor poliesterice, ca rezistenţa mare la tracţiune, se datoresc tot cristalinităţii înaintate a acestor polimeri. De aceea, la modificarea fibrelor poliesterice trebuie urmărită nu o lichidare a cristalinităţii macromoleculelor, ci numai o diminuare, în anumite limite ale ei.

O altă dificultate ivită în calea dezvoltării industriei fibrelor sintetice pe bază de polietilen-tereftalat o constituie baza de materie primă aromatică (paraxilen, toluen) care este deficitară.

Pe linia modificării poliesterilor s-a considerat că ar prezenta interes experimentarea obţinerii unor poliesteri filabili, care să conţină în catena lor macromoleculară nuclee piridinice.

S-a plecat de la ipoteza înlocuirii totale sau parţiale în polietilen-ftalat a acidului ftalic cu acidul corespunzător piridinic conform reacţiei:



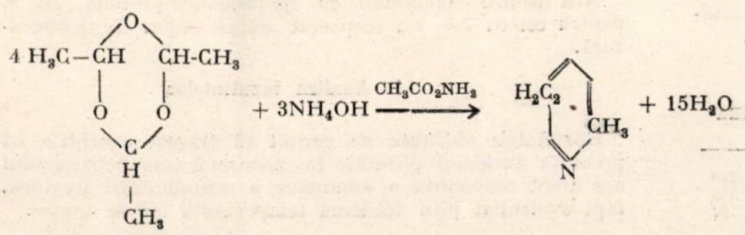


Obţinerea unor rezultate pozitive în aceste încercări ar permite sinteza unor poliesteri mai filabili, plecînd de la materii prime nearomatice cu o structură macromoleculară, care poate avea drept efect apariţia unor proprietăţi fizico-mecanice interesante şi ameliorarea capacităţii de vopsire a fibrelor rezultate, cu anumite clase de coloranţi, datorită prezenţei azotului bazic în heterociclul piridinic.

Cu privire la poliesterii cu heterociclu piridinic, în literatură se găsesc referiri doar la un patent, fără a se da indicaţii cu privire la sinteza şi la proprietăţile polimerilor obţinuţi.

I. Partea experimentală

Au fost sintetizaţi şi policondensaţi cu etilenglicol acizii 2,5- şi 2,6-dicarboxi-piridinici. Sinteza acizilor dicarboxi-piridinici s-a realizat pe căile indicate de literatură, cu mici modificări. Acidul 2,6 s-a obţinut plecînd de la 2,6- lutidină. Pentru prepararea acidului 2,5-dicarboxi-piridinic s-a sintetizat 2-metil-5-etil-piridină prin condensarea para-aldehidei cu amoniac, în prezenţa acetatului de amoniu.



S-a constatat că prezenţa cuprului metalic inhibă reacţia, probabil datorită consumului de amoniac în reacţia sa cu cuprul, pentru a da complexul cupro-amoniacal.

În ambele cazuri, oxidarea s-a făcut cu permanganat de potasiu, iar esterificarea acidului, cu metanol, în prezenţa acidului sulfuric.

Policondensarea s-a făcut în două faze: transesterificarea şi policondensarea propriu-zisă. S-a folosit un exces de etilenglicol şi acetat de zinc cu trioxid de stibiu drept catalizator.

A. Dimetilesterul acidului 2,5-dicarboxi-piridinic

1. 2-metil-5-etil-piridina s-a preparat într-o autoclavă de presiune din V2A cu o capacitate de 500 cm³, în care s-au introdus: 74 cm³ NH_4OH, 51,8 cm³ para-aldehidă şi 1,25 g acetat de amoniu.

Sistemul de reacţie s-a încălzit la temperatura de 230°C, care s-a controlat şi reglat cu un milivoltmetru. Datorită temperaturii ridicate, în autoclavă se formează o presiune de aproximativ 160 at.

S-a menţinut autoclava în aceste condiţii de reacţie, timp de patru ore. După terminarea reacţiei, soluţia obţinută din autoclavă s-a extras cu 20 cm³ cloroform. S-a separat soluţia apoasă şi s-a distilat cloroformul la presiune atmosferică. S-a continuat distilarea la presiune de 20 mm col Hg şi s-a cules fracţiunea pe intervalul de temperaturi 40—60°C α-picolină, apoi între 66 şi 71°C s-au obţinut aproximativ 60% 2-metil-5-etil-piridină, cu un randament de 60%, al cărui indice de refracţie corespunde datelor din literatură ($n_D^{20} = 14\,971$).

Pentru folosirea 2-metil-5-etil-piridinei la oxidare, s-a redistilat în aceleaşi condiţii de temperatură şi presiune.

2. Sarea de potasiu a acidului 2,5-dicarboxi-piridinic. S-a preparat într-un vas de oxidare cu agitare şi condensator cu reflux, în care s-au introdus: 30 g 2-metil-5-etil-piridină, 306 g permanganat de potasiu şi 854 cm³ apă.

S-a încălzit sistemul de reacţie la temperatura de reflux timp de şase ore. Permanganatul de potasiu s-a adăugat în zece porţiuni: primele cinci porţiuni s-au adăugat la temperatura de 70°C, iar ultimele cinci porţiuni la 85—90°C. Fiecare adăugare succesivă de permanganat de potasiu s-a făcut numai după ce cantitatea precedentă s-a consumat.

După terminarea reacţiei de oxidare, amestecul cald s-a filtrat şi bioxidul de mangan rămas pe filtru s-a spălat cu 225 cm³ apă caldă. Filtratul cu apele de spălare s-a concentrat la 100 cm³ şi s-a extras cu 450 cm³ benzen la 90°C, timp de 20 ore, sub agitare.

Soluţia de benzen fierbinte s-a filtrat şi s-a evaporat la sec. Reziduul ce conţine sarea de potasiu a acidului 2,5-dicarboxi-piridinic s-a uscat la aer.

3. Esterificarea sării de potasiu a acidului 2,5-dicarboxi-piridinic s-a preparat în următoarele condiţii: 25 g sare de potasiu a acidului 2,5-dicarboxi-piridinic, 142 cm³ alcool metilic, 10 cm³ acid sulfuric concentrat.

Amestecul de reacţie s-a încălzit la temperatura de reflux timp de şase ore, sub agitare.

Produsul obţinut s-a descompus pe gheaţă şi s-a neutralizat cu 74 g carbonat de sodiu în 205 cm³ apă. Amestecul s-a extras cu 400 cm³ cloroform, în trei porţiuni. Extractele combinate s-au evaporat la sec.

Esterul brut se topeşte la 161 — 163°C. Se poate purifica prin recristalizare din metanol.

B. Dimetilesterul acidului 2,6-dicarboxi-piridinic

1. Pentru prepararea acidului 2,6-dicarboxi-piridinic, s-au folosit: 25 g acid 2,6-lutidină, 150 g permanganat de potasiu şi 1 308 cm³ apă.

S-a menținut amestecul la reflux total 24—48 ore. S-a filtrat la cald și s-a spălat bioxidul de mangan la temperatura de fierbere, pînă la neutru.

Filtratul împreună cu apele de spălare s-au concentrat la 500 cm³. S-au neutralizat cu 117 cm³ acid clorhidric pînă la $pH = 1,5$. Precipitatul obținut s-a încălzit pînă la dizolvarea totală și s-a răcit la temperatura camerei. S-a filtrat la 5°C și acidul obținut s-a spălat cu 30 cm³ apă rece, apoi s-a uscat la aer. Randamentele obținute au fost de aproximativ 75%.

Este esențial ca soluția acidulată să se încălzească la fierbere, pentru dizolvarea precipitatului și să fie cu grijă răcită, încet, altfel rezultă un precipitat gelatinos, care conține 20% clor și potasiu. S-a identificat acidul 2,6-dicarboxi-piridinic prin determinarea punctului de topire 232—233°C. Acidul este greu solubil în apă și alcool, la rece, și în eter. Este ușor solubil în alcool la fierbere.

2. Esterificarea acidului 2,6-dicarboxi-piridinic. Pentru aceasta s-au folosit : 30 g acid 2,6-lutidină, 173 cm³ alcool metilic și 23 g acid sulfuric.

S-a încălzit amestecul la reflux total, timp de șase ore, sub agitare. Produsul obținut s-a descompus pe gheață și s-a neutralizat cu soluție de carbonat de sodiu. S-a filtrat precipitatul și s-a obținut astfel esterul, care are următoarele caracteristici :

Punct de topire 121°C, ușor solubil în apă caldă, alcool și eter. Se purifică prin recristalizare din apă.

C. Transesterificarea esterului 2,5- și 2,6-dicarboxi-piridinic

1. 2,6-dicarboxi-piridina. În vasul de transesterificare s-au introdus : 3 g ester 2,6-dicarboxi-piridină, 0,006 g acetat de zinc, 0,0024 g trioxid de stibiu, și 2,3 cm³ etilen-glicol.

Reacția are loc în mediu de azot purificat ce se introduce prin barbotare. Dirijarea temperaturii în timpul reacției de transesterificare este de o importanță esențială. Încălzirea pînă la 123°C (în baie) durează 90 min ; la o încălzire mai rapidă, dimetilesterul sublimă pe pereții refrigerentului.

Regimul de temperatură al reacției de transesterificare este indicat în tabela 1.

Tabela 1

REGIMUL DE TEMPERATURĂ PENTRU TRANSESTERIFICARE

Timp, min	0	90	150	210
Temperatură, °C	70	155	155	155
Metanol distilat, %	0	36	64	97

La cantitățile acestea mici, agitarea produsă prin barbotarea azotului este suficientă însă, la cantități mai mari, un agitator mecanic este necesar.

Transesterificarea se consideră terminată cînd întreaga cantitate de metanol calculată teoretic a fost distilată. Temperatura maximă la care s-a ajuns este de 125°C, peste această temperatură produsul se închide la culoare. Topitura este un lichid de culoare ușor gălbuie, care prin răcire cu un curent de azot, la temperatura camerei, se întărește și se albește.

2. 2,5-dicarboxi-piridina. În același vas de transesterificare ca la 2,6-dicarboxi-piridină s-au introdus : 3 g ester 2,5-dicarboxi-piridină, 0,006 g acetat de zinc, 0,0024 trioxid de stibiu și 7 cm³ etilen-glicol.

S-a folosit un raport molar de ester/etilen-glicol de 1/6 pentru a împiedica sublimarea esterului 2,5-dicarboxi-piridinic. S-a lucrat în aceleași condiții ca la 2,6-dicarboxi-piridină, cu deosebirea că temperatura maximă de transesterificare a fost de 155°C.

Regimul de temperatură pentru transesterificarea esterului dicarboxi-piridinic este indicat în tabela 2.

Tabela 2

REGIMUL DE TEMPERATURĂ PENTRU TRASESTERIFICAREA ESTERULUI DICARBOXI-PIRIDINĂ

Timp, min	0	90	150	210
Temperatură, °C	70	125	155	155
Metanol distilat, %	0	36	64	97

Topitura este de culoare galbenă care, prin răcire cu un curent de azot, la temperatura camerei, se întărește, rămînînd ceva mai fluidă din cauza excesului de etilen-glicol.

D. Policondensarea

Se introduce în fiola de condensare diglicol 2,6-dicarboxi-piridină, rezultat de la transesterificare. La aceasta s-a mai adăugat un exces de 2,3 cm³ etilen-glicol pentru a împiedica sublimarea produsului.

Se începe barbotarea cu azot și încălzirea sistemului de reacție. Și de data aceasta, încălzirea trebuie făcută treptat, evitîndu-se antrenarea materialului. Temperatura maximă a fost de 190°C. Regimul de temperatură la policondensare este indicat în tabela 3.

Tabela 3

REGIMUL DE TEMPERATURĂ LA POLICONDENSARE

Timp, min	0	0	180	270	330	390
Temperatură, °C	55	140	180	180	190	190
Etilen-glicol distilat, %	0	30	55	80	92	92

La temperatura de 140—180°C începe să distile glicolul rezultat din reacția de policondensare și excesul de glicol. După 60 min de la începerea distilării glicolului se deschide vacuumul care în mod treptat ajunge la 1 mm col Hg. Nu se aplică vidul în faza inițială a reacției, deoarece există pericolul unei distilări prea bruș e și antrenarea unei cantități mari de dimetil-ester. Polimerul obținut se prezintă ca o masă tare, lucioasă, de culoare închisă, cu punct de topire 56—65°C.

La policondensarea transesterificatului 2,5-dicarboxi-piridinic nu se mai adaugă exces de etilen-glicol, deoarece transesterificarea s-a făcut deja cu un exces de etilen-glicol.

E. Copolicondensarea dimetil-tereftalatului cu 2,5- și 2,6-dimetil-piridină

Pentru obținerea copolimerilor pe bază de dimetil-tereftalat cu 2,5-și 2,6 -dimetil-piridină, care nu sînt descrișI în literatură, s-a copolicondensat transesterificatul din metiltereftalic cu transesterificatul 2,5-și 2,6 -dimetil-piridinic, în proporții diferite. Transesterificatul dimetil-tereftalatului (diglicol-tereftalatul) s-a obținut în condiții comunicate anterior.

S-au obținut copolimeri cu proporțiile de 2,5 și 2,6-piridină indicate în tabela 4.

Tabela 4

PROPORȚIA DE NUCLEE 2,5- și 2,6-PIRIDINĂ ÎN COPOLIMERII OBȚINUȚI

Polietilen tereftalat, %	70	90	95
2,5-piridină, %	30	10	5
2,6-piridină, %	30	10	5

Tabela 5

REGIMUL DE TEMPERATURĂ FOLOSIT LA COPOLICONDENSARE

Timp, min	0	120	150	180	210	240
Temperatură, °C	55	223	240	250	250	250
Etilen-glicol, %	0	30	45	60	85	85

Regimul de temperatură folosit la copolicondensare este indicat în tabela 5.

Atît pentru copolimeri cu 2,5-dicarboxi-piridină, cît și pentru cei cu 2,6, s-a respectat același regim de temperatură.

II. Analiza rezultatelor

Rezultatele obținute ne permit să tragem concluzia că prezența nucleului piridinic în macromolecula poliesterului are drept consecință o diminuare a cristalinității acestora, fapt evidențiat prin scăderea temperaturii lor de topire.

Ca și în cazul poliesterilor ftalici, în comparație cu nucleul para-piridinic, conferă poliesterilor o cristalinitate mai mare.

În tabela 7 sînt indicate datele cu privire la solubilitatea poliesterilor ftalici — piridinici și a copoliesterilor lor.

Tabela 6

Polimer	Temperatura de topire, °C	Filabilitate	Culoarea rășinii în strat subțire
P.E.T	263	filabil	alb
2,5 P	180—182	filabil	brun
70% P.E.T. + 30% 2,5 P	225—230	filabil	brun
70% P.E.T. + 10% 2 5 P	233—235	filabil	alb cenușiu
95% P.E.T + 5% 2,5 P	250	filabil	alb cenușiu
P.E.F. (izoftalic)	102—107	filabil	—
2,6 P	60—65	nefilabil	brun
70% P.E.T. + 30% 2,6 P	200	filabil	alb cenușiu
90% P.E.T. + 10% 2,6 P	220—224	filabil	alb
95% P.T.E. + 5% 2,6 P	230	filabil	alb

P.E.T. — polietilentereftalat; P.E.F. — polietilenftalat; P — policondensat 2,5—2,6-piridină.

Din analiza acestor date rezultă că prezența nucleului piridinic în macromolecula poliesterică are drept efect o lărgire a gamei de solvenți în care sînt solubili polimerii respectivi.

La precizarea preliminară a posibilității de utilizare practică în fibre sintetice a poliesterilor cu nucleu piridinic, în catena macromolelară, sintetizată, trebuie luat în considerație filabilitatea, temperatura de topire și culoarea lor.

Poliesterul para-piridinic (2,5), deși este filabil și are temperatura de topire relativ acceptabilă (180—182°C), totuși atît timp cît nu se vor putea evita reacțiile secundare de cracare ce au loc la policondensare și care colorează polimerul, nu va putea fi utilizat practic pe linia fibrelor sintetice.

Acest lucru este valabil și pentru copoliesterii para-piridinici.

Poliesterul meta-piridinic (2,6) nu este filabil. Copoliesterii tereftalici cu 5—10% nuclee meta-piridinice în macromoleculă sînt filabili, au temperatura de topire de 220—230°C și sînt de culoare albă foarte slab nuanțată.

Tabela 7

SOLUBILITATEA POLIESTERILOR FTALICI-PIRIDINICI ȘI A COPOLIESTERILOR LOR

Polimer	Solubilitatea în solvenți									
	Tetraclor-etanfenol	Difenil	Benzen	Xilen	Toluen	Dimetil-formamidă	Aceto-feronă	Piridină	Lutidină-2,5	Lutidină-2,6
P.E.T.	Sc	Sc	N	N	N	G	N	N	N	N
2,5 P	Sc	Sc	N	N	N	Sc	Sc	Sc	Sc	Sc
70% PET + 30% 2,5 P	Sc	Sc	N	N	N	Sc	Sc	Sc	N	N
90% PET + 10% 2.5 P	Sc	Sc	N	N	N	Sc	Sc	Sc	N	N
95% PET + 5% 2,5 P	Sc	Sc	N	N	N	N	Sc	N	N	N
PET (izoftalic)	S	S	—	—	—	—	—	—	—	—
2,6 P	Sc	Sc	N	N	N	Sc	Sc	Sc	Sc	Sc
70%PET + 30% 2,6 P	Sc	Sc	N	N	N	Sc	Sc	Sc	N	N
90% PET + 10% 2,6 P	Sc	Sc	N	N	N	Sc	Sc	Sc	N	N
95% PET + 5% 2,6 P	Sc	Sc	N	N	N	N	Sc	N	N	N

N — insolubil; G — gonflează la cald; S — solubil la rece;; Sc — solubil la cald

Din aceștii polimeri s-au obținut fibre etirabile la rece. Considerăm că acești copoliesteri, datorită cristalinității lor puțin mai reduse și prezenței azotului bazic din nucleul piridinic în macromoleculă, prezintă interes a fi utilizați pe linia îndepărtării parțiale sau totale a unora dintre dezavantajele pe care le prezintă fibrele sintetice pe bază de polietilen-tereftalat.

În vederea precizării acestor posibilități sînt în curs experiențe ce vor fi comunicate ulterior.

TEMATICA

consfătuirii tehnico-științifice asupra mașinilor de calcul organizată de Academia R. P. R. Comisia de automatizare, 17—21 noiembrie 1959.

Ținîndu-se seama de dezvoltarea pe care o are în țara noastră domeniul mașinilor de calcul, s-a hotărît organizarea unei consfătuiri cu tematica de mai sus. Această dezvoltare se referă la mașinile numerice care sînt construite în cadrul Institutului de Fizică atomică, precum și la mașinile de tip analog care s-au construit la Institutul de Energetică și la Academia Militară Tehnică. În afară de aceasta, în unele institute departamentale și ale Academiei, problema elementelor componente ale mașinilor de calcul este studiată de numeroase colective. Se consideră, ținîndu-se seamă și de perspectivele întrebuințării acestor mașini în automatizarea industrială, că este indicat ca teoria, metodele constructive, precum și întrebuințările acestor mașini, să fie făcute cunoscute unui cerc mai larg de tehnicieni.

Consfătuirea va cuprinde trei secții:

Secția I — *Studii teoretice în legătură cu mașinile de calcul.*

Secția II — *Construirea mașinilor de calcul și programarea problemelor.*

Secția III — *Aplicațiile mașinilor de calcul în industrie și cercetările științifice.*

La această consfătuire au fost invitați să participe și delegați din U.R.S.S. și din țările de democrație populară. Acești delegați au fost solicitați să prezinte comunicări la această consfătuire, pe cît posibil din domeniul întrebuințării în industrie a mașinilor de calcul.

METODĂ RAPIDĂ DE DETERMINARE INDIRECTĂ A IONULUI SULFURIC DIN ACID SULFURIC ȘI PIRITE CU AJUTORUL FOTOMETRULUI CU FLACĂRĂ

Dr. V. Nicolaescu și chim. Silvia Ioan

În mod curent, dozarea ionului sulfuric se face gravimetric sau volumetric, metode care sînt greoaie și necesită timp îndelungat pentru analiză.

Acest fapt ne-a condus la căutarea unei metode noi, rapide și comode, care să fie în același timp și exactă.

În lucrarea de față am folosit o metodă indirectă pentru determinarea ionului sulfuric din acid sulfuric și pirite prin fotometrie cu flacără.

Principiul metodei

Metoda se bazează pe precipitarea ionului sulfuric din acid sulfuric și pirite, cu o cantitate în exces, exact măsurată la biuretă, dintr-o soluție de clorură de bariu, de un titru cunoscut. Se formează sulfatul de bariu respectiv, iar în soluție rămîne excesul de clorură de bariu; cu ajutorul curbei de etalonare se determină la fotometrul cu flacără concentrația ionilor de bariu din soluție, deci, excesul de bariu rămas după precipitarea completă a sulfatului. Cunoscînd cantitatea exactă de bariu cu care s-a făcut precipitarea se deduce cantitatea de bariu necesară precipitării ionului sulfuric și deci, indirect, cantitatea de ion sulfuric existent în soluția de analizat.

Aparatura folosită și condițiile de lucru

La determinarea bariului s-a lucrat cu un fotometru cu flacără Zeiss Jena model III.

— Filtru de bariu 55 J.
— Duză 0,4 mm.
— Presiunea aerului 0,2 at.
— Presiunea propanului 10 mm col apă.

Pentru pregătirea celulei fotoelectrice s-a pulverizat timp de 20 min o soluție de clorură de bariu de concentrație medie.

Reactivi necesari

1. Soluție de clorură de bariu 10% g Ba. Se cîntăresc la balanța analitică 17,786 g $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ p.a. și se aduc cu apă la un balon cotat de 1 000 ml.

2. Soluție de clorură de bariu *n*/10. Se cîntăresc la balanța analitică 12,2155 g $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ și se aduc cu apă la un balon cotat de 1 000 ml.

3. Acid azotic p.a. concentrat.

4. Acid clorhidric p.a. concentrat.

5. Terci de oxid de zinc.

Trasarea curbei de etalonare

Pentru stabilirea curbei de etalonare s-a lucrat cu o soluție etalon de 10% g bariu. Din această soluție s-au luat 2,5 ml, 5 ml, 7,5 ml, pînă la 30 ml; s-au diluat la 250 ml, apoi s-au pulverizat în flacără și s-au citit la galvanometru deviațiile obținute. Aceste date au fost înregistrate pe un grafic, înscriindu-se pe abscisă concentrația în bariu g/‰, iar pe ordonată citirile deviațiilor la galvanometru. Datele experimentale pentru trasarea curbei etalon sînt arătate în fig. 1.

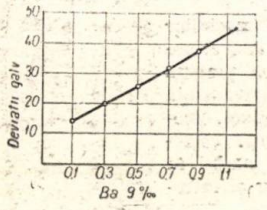


Fig. 1.

Determinarea ionului sulfuric din acid sulfuric

Din soluția de acid sulfuric se iau 10 ml, se încălzesc la fierbere și se precipită cu o cantitate în exces de soluție de clorură de bariu *n*/10, măsurată exact la biuretă. Soluția cu precipitatul se lasă două ore pe baia caldă de apă, se trece totul la un balon cotat de 250 ml, de unde se filtrează prin filtrul uscat, într-un vas Petri, o cantitate suficientă pentru pulverizare și se determină fotometric excesul de bariu.

Determinarea ionului sulfuric din pirită

Se cîntăresc la balanța analitică 0,5—3 g material după conținutul în sulf, cuprins respectiv între 12—40% și 5%. O dată materialul cîntărit se aduce în soluție, după una din metodele clasice cunoscute: dezagregarea acidă cu 40 ml amestec oxidant ($3HNO_3$: 1 HCl). După aducere la sec, se umectează reziduul cu cîte 5 ml HCl concentrat; se evaporă din nou, operația repetîndu-se de două ori pentru insolubilizarea bioxidului de siliciu; apoi se reia la fierbere cu minimum de acid clorhidric 2 *n* și circa 50 ml apă. Se tratează apoi în același pahar cu terci de oxid de zinc într-un mic exces, se filtrează la trompă printr-un creuzet G_4 și se spală cantitativ. Precipitarea cu oxid de zinc se face pentru îndepărtarea metalelor grele, și în special a cuprului, care dă fenomene de interferență. Soluția obținută se aduce la un balon cotat de 500 ml. Se scot 50 ml soluție din balon și se precipită la fierbere cu 10 ml soluție titrată de clorură de bariu *n*/10, exact măsurată la biuretă. Se lasă pe baia de apă paharul cu precipitatul, timp de două ore, după care se aduce cu totul la un balon de 250 ml. Se filtrează prin filtru uscat, direct în vasele Petri și se determină la fotometru excesul de bariu din soluție.

Formula de calcul

1. Determinarea ionului sulfuric din acid sulfuric

$g\ H_2SO_4 = (a - b)F_1$;

$a = g\ Ba^{2+}$ adăugat;

$b = g\ Ba^{2+}$ exces determinat fotometric;

$$F_1 = \frac{M_{H_2SO_4}}{A_{Ba}};$$

$M_{H_2SO_4}$ = greutatea moleculară a acidului sulfuric;

A_{Ba} = greutatea atomică a bariului.

2. Determinarea ionului sulfuric din pirite

$$g\%\ SO_4^{2-} = \frac{(a - b)F_2\ 1\,000}{G}$$

în care:

$$F_2 = \frac{M_{SO_4^{2-}}}{A_{Ba}};$$

A_{Ba}, a și b au semnificația de mai sus;

$M_{SO_4^{2-}}$ — greutatea moleculară a ionului sulfuric.

Factorul 1 000 provine din produsul 100 × 10, unde 100 este exprimarea procentuală, iar 10 — factor de diluție.

În tabela 1 sînt redate comparativ rezultatele obținute la determinarea flamfotometrică a ionului sulfuric SO_4^{2-} față de metoda clasică curentă.

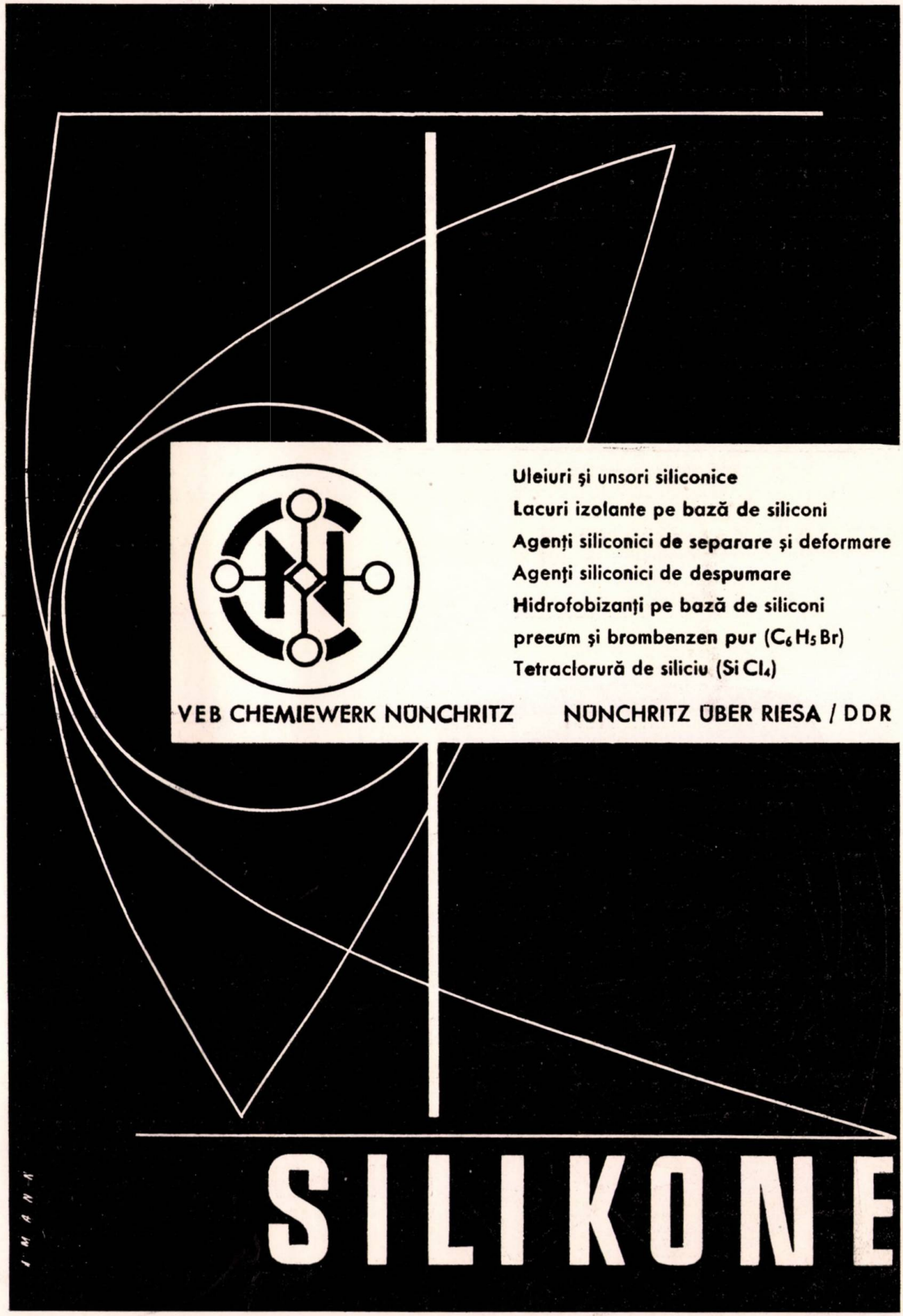
Tabela 1

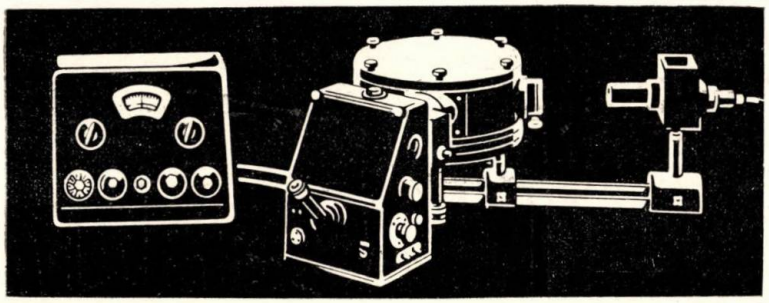
Nr. crt.	SO_4^{2-} gravimetric, %	SO_4^{2-} flamfotometric, %	Eroare absolută	Eroare relativă
1	2,81	2,62	0,09	3,20
2	4,04	3,91	0,13	3,21
3	12,59	12,06	0,53	4,20
4	15,35	14,47	0,88	5,73
5	21,70	21,02	0,68	3,13
6	28,20	27,51	0,63	2,23
7	30,00	29,33	0,64	2,23
8	41,00	40,04	0,91	1,20

Avantajele metodei

Metoda descrisă mai sus este o metodă rapidă, precisă și în același timp permite conducerea procesului tehnologic, asigurînd două analize pe schimb.

Se utilizează reactivi uzuali, în cantități reduse.


Uleiuri şi unsori siliconice
Lacuri izolante pe bază de siliconi
Agenţi siliconici de separare şi deformare
Agenţi siliconici de despumare
Hidrofobizanţi pe bază de siliconi
precum şi brombenzen pur (C_6H_5Br)
Tetraclorură de siliciu ($SiCl_4$)
VEB CHEMIEWERK NÜNCHRITZ
NÜNCHRITZ ÜBER RIESA / DDR
SILIKONE
IMAN



Problemele variate ale spectrofotometriei
pot fi rezolvate cu ajutorul

Zeiss Universal-Spektrophotometer

de construcție robustă și deservire simplă.
Domeniul de măsurare 0,2 – 1 μ.
Prisme șanjabile.
Lampă cu incandescență și lampă cu hidrogen.

CARL ZEISS JENA

Prin combinarea diferitelor părți componente se poate realiza o adaptare largă pentru scopuri speciale, asigurîndu-se concomitent o precizie ridicată a citirilor

VEB Carl Zeiss JENA | Informații sub 32 / cu indicativul „UnSp"

160

materiale de umplutură
active (întăritoare)
de culori deschise
pentru industria
cauciucului

VN3 NEOWIT AS7
DUROSIL CALSIL TEG

Füllstoffgesellschaft
WESSELING BEZ. KÖLN · WESTDEUTSCHLAND

Pentru spălarea

lînii, s-a folosit la timpul său ca material auxiliar preţios, urina. Astăzi, agenţii noştri de spălare moderni

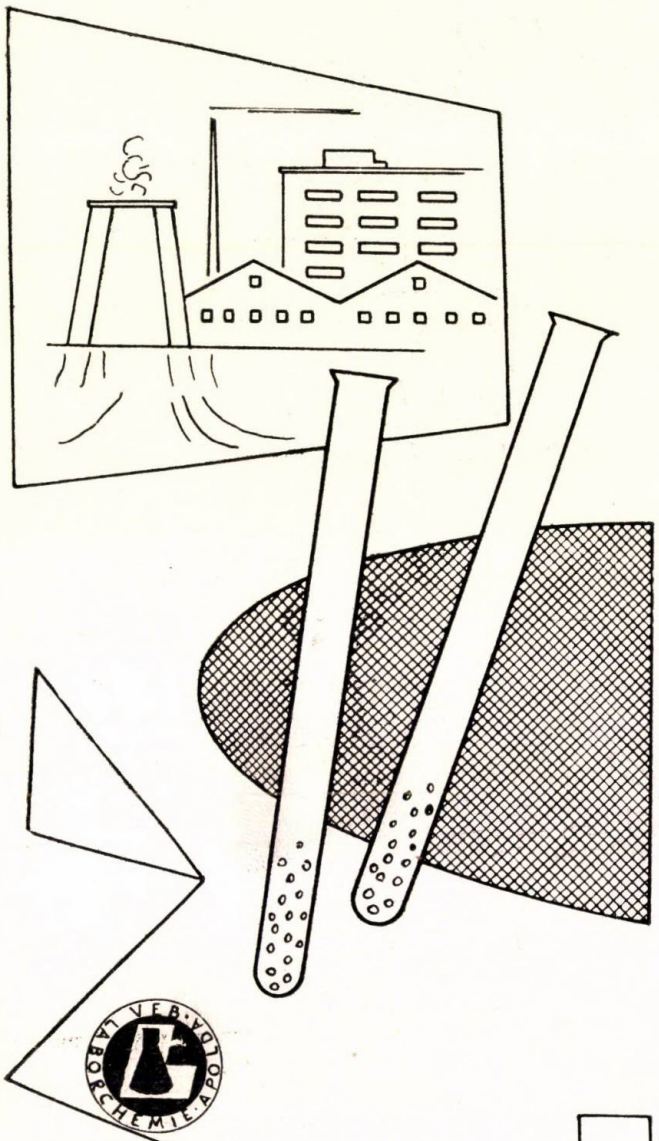
WALOPOL, SECLARIN, ITOLAN

cruţă munca prin excelenta lor putere de spălare. Ei menajează ţesătura textilă preţioasă şi permit obţinerea unor articole curate şi inodore. Cercurile de specialitate apreciază produsele garantate

FETTCHEMIE

Textilhilfsmittel

VEB FETTCHEMIE · KARL-MARX-STADT / DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK



Fluoresceinat
de sodiu
Acid percloric
m-cloranilină
8-oxichinolină
Acetat de sodiu
Sulfat de mangan
Oxalat dublu de fier
și amoniu
Tiocianat
de amoniu

Labor- und Industriechemikalien

VEB LABORCHEMIE APOLDA

Chimicale
pentru industrie și laborator

REPUBLICA DEMOCRATĂ GERMANĂ

În Editura Tehnică a apărut:

LEXICONUL TEHNIC ROMÎN

ELABORARE NOUĂ — VOL. V

600 pagini, legat, 115 lei exemplarul

Lexiconul Tehnic Romîn este o enciclopedie tehnică de nivel superior întocmită pentru tehnicienii și inginerii din întreprinderi, pentru cadrele didactice și studenții din institutele de învățămînt superior, cum și pentru inginerii din institutele de proiectări și cercetări.

•

În noua ediție materialul este sensibil mărit și îmbunătățit, iar caracterul enciclopedic al sistematizării lui este și mai accentuat.

•

Volumul V tratează sfîrșitul literei C și conține circa 4000 termeni directori, 800 termeni explicați în text, 900 figuri.

•

Din conținutul foarte bogat al volumului sînt de relevat între altele termenii despre compresoare, condensatoare, cuadripoli, cupluri, cuptoare, curent electric, curbe și curburi, cupru, coordonate etc., etc.

CĂTRE CITITORI

ÎN VEDEREA îmbunătăţirii necontenite a Revistei de Chimie, Comitetul de Redacţie invită toţi inginerii, chimiştii şi tehnicienii, care activează în industrie, să trimită redacţiei spre publicare lucrările lor ştiinţifice şi practice.

Profesorii, conferenţiarii şi asistenţii învăţămîntului superior sînt rugaţi să trimită lucrările lor originale executate în laboratoarele institutelor şi în special lucrările legate de industria chimică.

Cercetătorii din institutele de cercetare sînt rugaţi a trimite articole cu rezultatele practice ale muncii lor, noi procese tehnologice, metode rapide de analiză etc.

Cadrele tehnice care activează în întreprinderile industriale sînt rugate a trimite articole de analiza muncii lor de zi cu zi, care să privească în mod critic activitatea tehnico-economică a întreprinderii respective şi să conţină propuneri de îmbunătăţire a proceselor tehnologice şi a indicilor tehnico-economici şi studii privind reducerea preţului de cost.

Articolele care conţin lucrări documentare de sinteză, asupra unei probleme pe bază de literatură, trebuie să cuprindă toată literatura la zi, cu indicarea precisă a lucrărilor citate.

Pentru ca revista să poată cuprinde o diversitate cît mai mare de articole, s-au stabilit următoarele criterii privind textul articolelor la care se adaugă figurile respective.

1. Lucrări originale maximum 15 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.
2. Lucrări de tehnologie chimică, bazată pe experienţa practică din industrie maximum 12 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.
3. Procese tehnologice pentru noi produse chimice, maximum 14 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.
4. Aparate sau instalaţii noi, propuneri de automatizare şi mecanizare, maximum 10 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.
5. Lucrările de sinteză privind literatura de specialitate, maximum 8 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.

Articolele se vor expedia în dublu exemplar, însoţite de desenele şi legendele respective, cît şi de un scurt rezumat al lucrării, la adresa: Str. Ion Ghica nr. 3, etaj 1, telefon 13.07.30.

COMITETUL DE REDACŢIE

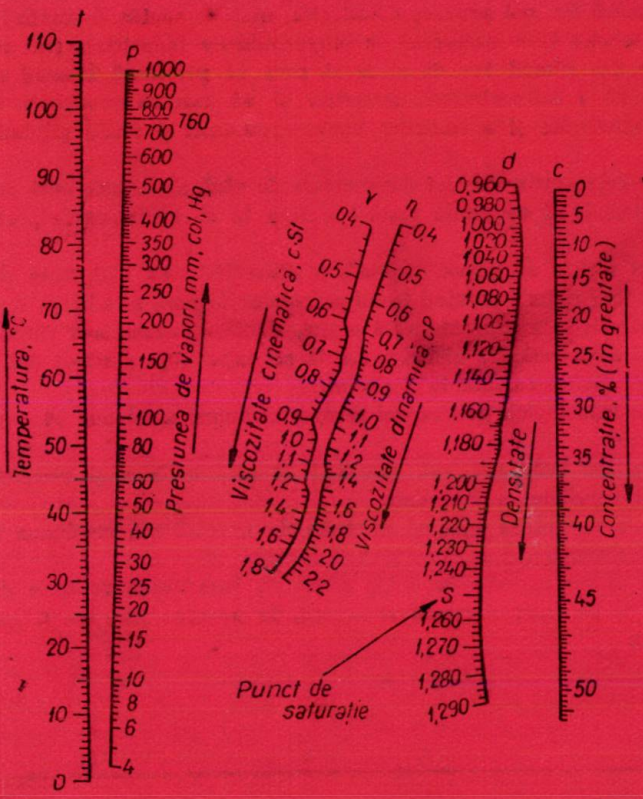
Ing. dr. I. Moldovan, redactor responsabil, ing. Edith Beral, prof. dr. ing. E. Bratu, Laureat al Premiului de Stat, ing. L. Claudian, conf. I. Drianu, Laureat al Premiului de Stat, ing. V. Hossu, ing. R. Mihail, Laureat al Premiului de Stat, acad. prof. dr. ing. C. D. Nenitescu, Laureat al Premiului de Stat, prof. I. V. Nicolescu, prof. dr. ing. Cr. Simionescu, membru corespondent al Academiei R.P.R. şi Laureat al Premiului de Stat, ing. Th. Sorin, prof. dr. ing. M. Zapan.

★

„REVISTA DE CHIMIE" — organ al Ministerului Industriei Petrolului şi Chimiei şi al Asociaţiei Ştiinţifice a Inginerilor şi Tehnicienilor din R.P.R. — Redacţia: Bucureşti, str. Ion Ghica nr. 3, Raion Tudor Vladimirescu, telefon 13.57.28. şi 13.07.30. Administraţia şi Casieria: Calea Victoriei nr. 118. Raion I. V. Stalin.—Revista este editată de „ASIT".—Abonamentele se primesc la sediile filialelor şi subfilialelor A.S.I.T. din intreaga ţară precum şi prin responsabilii cu presa din cercurile A.S.I.T. Instituţiile pot achita abonamentele pentru biblioteci şi cabinetele tehnice în contul nostru de viramant: Publicaţiile Tehnice A.S.I.T. 070134 R.P.R. Filiala I. V. Stalin, Tarif pentru întreprinderi lei 100 anual. Tarif pentru muncitori, tehnicieni şi ingineri, lei 30 anual. Preţul unui exemplar 5 lei.

NOMOGRAMA

pentru determinarea caracteristicilor fizice ale soluțiilor de sulfat de amoniu



Observații: Scările de viscozitate sînt stabilite pentru 20—80°C și de la 36 %. Scara de densitate este stabilită pentru $t > 10$°C și $C > 5$ %.

Exemple de folosire

1. Care este densitatea, presiunea de vapori și viscozitatea unei soluții de sulfat de amoniu 20 % la temperatura de 50°C; de asemenea, care este solubilitatea la această temperatură?

Se unește punctul 50 de pe scara temperaturilor t cu punctul 20 al scării concentrațiilor C. Punctele de intersecție ale dreptei respective cu scările densităților d, viscozităților η și γ și presiunilor p dau valorile respective: $d = 1{,}102$; $\eta = 0{,}84$ cP, $\gamma = 0{,}76$ cSt; $p = 86$ mm col Hg. Pentru găsirea solubilității se unește punctul 50 de pe scara t cu punctul de saturație S de pe scara d și se găsește solubilitatea cerută, egală cu 46,2 %.

2. Care este temperatura de fierbere la presiune normală a unei soluții de 45 %?

Se unește punctul 45 de pe scara C cu punctul 760 de pe scara p. Intersecția dreptei rezultate cu scara t dă temperatura de fierbere căutată, egală cu 106,4°C.

3. Care este concentrația, presiunea de vapori și viscozitatea unei soluții cu densitatea de 1,0986 la 60°C? Această soluție este saturată?

Se unește punctul 60 de pe scara t cu punctul 1,0986 de pe scara d. La intersecția dreptei rezultate cu celelalte scări se găsesc valorile caracteristicilor cerute: $C = 21$ %; $p = 140$ mm col Hg; $\eta = 0{,}73$ cP și $\gamma = 0{,}66$ cSt. Întrucît dreapta nu trece prin punctul de saturație S al scării d, soluția nu este saturată.

4. Care este temperatura de fierbere la presiune normală a unei soluții saturate la 30°C?

Se unește punctul 30 de pe scara t cu punctul de saturație S de pe scara d; se unește apoi punctul de intersecție al dreptei rezultate cu scara C, cu punctul 760 de pe scara p. Intersecția celei de-a doua drepte cu scara t dă temperatura de fierbere cerută, egală cu 106,3°C.

5. Care este concentrația și temperatura de fierbere la presiune normală a unei soluții saturate la temperatura de fierbere normală?

Se unește punctul de saturație S de pe scara d cu punctul 760 de pe scara p. Intersecția acestei drepte cu scara t dă temperatura de fierbere cerută, 108,3°C (care este și temperatura de saturație, deoarece dreapta trece prin S), iar cu scara C, concentrația de saturație — 51,2 %.

(După A.M.P. Tans — Laboratorul Central al Statului din Dimburg — Olanda)

C. 3041—Întreprinderea Poligrafică nr. 2 București

Lei 5

E 1446

REFERALVA

REVISTA DE CHIMIE

R

E 1446

SUMAR

*** 42 ani de la Marea Revoluţie Socialistă din Octombrie 613

I. V. Nicolescu, Unele direcţii de cercetare ale chimiei sovietice 614

*** Dezvoltarea capacităţilor de producţie în U.R.S.S. 616

*** Importante succese obţinute în dezvoltarea economiei naţionale a Republicii Populare Chineze 618

I. Dincu, Activarea fosforiţilor naturali cu doze mici de acid fosforic, acid azotic şi acid clorhidric 621

Gh. Alexa, Gh. Chiriţă şi A. Chiriţă, Consideraţii asupra extractului de stejar obţinut la fabrica de extracte tanante „Argeşul" 624

Dezbatere publică privind o serie de probleme din conţinutul învăţământului superior chimic 630

LABORATOR 640

CRONICĂ 650

DOCUMENTARE 657

DIN ACTIVITATEA ASIT 661

NOTE ECONOMICE ŞI INDUSTRIALE MONDIALE 664

11

NOIEMBRIE 1959

REVISTA DE CHIMIE

ORGAN AL MINISTERULUI INDUSTRIEI PETROLULUI ŞI CHIMIEI
ŞI AL ASOCIAŢIEI ŞTIINŢIFICE A INGINERILOR ŞI TEHNICIENILOR DIN R.P.R.

СОДЕРЖАНИЕ

* * *, 42-ая Годовщина Великой Октябрской Социалистической Революции 613
Ч. В. Николеску, Некоторые направления научно-исследовательских работ в советской химии 614
* * *: Развитие производственной мощности в СССР 616
* * *, Значительные достижения в развитии народного хозяйства Китайской Народной Республики 618
И. Динку, Активирование природных фосфоритов с небольшими дозами H_3PO_4, HNO_3 и HCl . 621
Г. Алекса, Г. Кирица и А. Кирица, О дубовом экстракте, полученном на фабрике дубителей „Арджеш", ... 624
Открытое обсуждение ряда вопросов относительно содержания высшего химического образования 630
ЛАБОРАТОРИЯ 640
ДОКУМЕНТАЦИЯ 657
ЗАРУБЕЖНАЯ ЕКОНОМИКА И ПРОМЫШЛЕННОСТЬ 664

INHALTSVERZEICHNIS

* * *, Der 42. Jahrestag der Grossen Sozialistischen Oktoberrevolution 613
I. V. Nicolescu, Einige Forschungsrichtlinien der sowjetischen Chemie 614
* * *, Die Entwicklung der Produktionskapazität der U.d.S.S.R. 616
* * *, Bedeutende Errungenschaften in der Entwicklung der Volkswirtschaft der Chinesischen Volksrepublik 618
I. Dincu, Die Aktivierung der natürlichen Phosphoriten mit kleinen Zusätzen von H_3PO_4, HNO_3 und HCl . . 621
Gh. Alexa, Gh. Chiriţă, und A. Chiriţă, Betrachtungen über den in der Fabrik für Gerbextrakte „Argeşul" erzeugeten Eichenextrakt 624
Öffentliche Diskussion über einige Probleme des Inhaltes der chemischen Hochschulbildung 630
LABORATORIUM 640
DOKUMENTIERUNG 657
WIRTSCHAFTLICHE UND INDUSTRIELLE KURZBERICHTE AUS ALLER WELT 664

SOMMAIRE

I. * *, Le 42-ième anniversaire de la Grande Révolution Socialiste d'Octobre 613
* V. Nicolescu, Quelques directions de la recherche scientifique dans la chimie soviétique 614
* * *, Le dévéloppement de la capacité de production en U.R.S.S. 616
* * *, Les remarcables succès du dévéloppement de l'économie nationale de la République Populaire Chinoise 618
I. Dincu, L'activation de phosphorites naturels avec petites doses de H_3PO_4, HNO_3 et HCl. 621
Gh. Alexa, Gh. Chiriţă et A. Chiriţă, Considérations sur l'extrait de chêne, obtenu à la fabrique d'extraits tannants „Argeşul" 624
Debatte publique sur une série de problèmes concernant le contenu de l'instruction chimique supérieure 630
LABORATOIRE 640
DOCUMENTATION 657
NOTES ECONOMIQUES ET INDUSTRIELLES MONDIALES 664

CONTENTS

* * *, The 42-th anniversary of the Great Socialist October Revolution 613
I. V. Nicolescu, Some directions of the research in the soviet chemistry. 614
* * *, The development of the production capacity of the Soviet Union 616
* * *, Important successes in the development of the national economy in the Chinese People's Republic. . 618
I. Dincu, The activation of the natural phosphorites with small doses of H_3PO_4, HNO_3 and HCl 621
Gh. Alexa, Gh. Chiriţă and A. Chiriţă, Considerations on the oak extract produced by the tanning extracts plant „Argeşul" 624
Public discussion of some problems on the content of the high-school chemical education 630
LABORATORY 640
DOCUMENTATION 657
ECONOMIC AND INDUSTRIAL BRIEF REPORTS FROM THE WHOLE WORLD 664

СОДЕРЖАНИЕ

И. Динку: **Активность природных фосфоритов с небольшими дозами H_3PO_4, HNO_3 и HCl.**

На основе экспериментальных данных и лабораторных анализов выявлено следующее:

Применение метода получения продуктов частичого растворения фосфоритов повышает эффективность этих удобрений независимо от климатических и почвенных условий (главным образом к.п.д. на единицу использования кислоты).

Стоимость единицы химического реактива, значительно меньше, чем единицы используемой серной кислоты.

Д.К. 661.632.12/.14
Revista de Chimie X, (1959), nr. 11 (noiembrie).

Г. Алекса, Г. Кирица и А. Кирица: **О дубовом экстракте, получаемом на фабрике дубителей „Арджеш".**

Проводится химико-технологическое исследование дубового экстракта, полученного на фабрике дубителей „Арджеш".

Для получения экстракта более высокого качества, по сравнению с производимым в настоящее время экстрактом на фабрике „Арджешул" необходимо в первую очередь улучшить качество перерабатываемого сырья и усовершенствовать технологический процесс получения экстракта, с целью снижения осадка в дубильных растворах, получаемых из дубового экстракта.

Д.К. 675.542.001.7
Revista de Chimie X, (1959), nr. 11 (noiembrie).

Т. И. Пиртя и Марг. Думитру: **Новый микрогравиметрический метод определения кобальта при наличии других элементов.**

Ионы Co^{2+} и Co^{3+} окисляются обработкой азотитом натрия и уксусной кислотой, причем получается комплексное растворимое соединение $N_3[CO(NO_2)_6]$. Далее, посредством обработки раствором $[Co_{en_3}]Cl_3 \cdot 3H_2O$ образуется желтый нерастворимый осадок. После фильтрования и промывки спиртом и абсолютным эфиром осадок сушится в течении 10 минут в вакуумном эксикаторе и затем взвешивается. Получаемое вещество соответстует формуле $[Co_{en_3}][Co(NO_2)_6]H_2O$. F = 0, 995.

Метод отличается точностью, быстрым и несложным выполнением.

Д.К. 546.73 :545.83
Revista de Chimie X, (1959), nr. 11 (noiembrie).

И. Сырбу и П. Бебешел: **Микроопределение алкалоидов посредством радиометрического титрования.**

Разработано определение алкалоидов, находящихся в виде солей. Метод применим также и для других органических основ, образующих соли данного рода. Метод отличается точностью и выполняется в течение 25—30 минут. Титруется анион соответствующей соли, причем путем несложного расчета выводится концентрация соответствующего алкалоида. Для титрования используется раствор азотнокислого серебра, меченного радиоизотопом Ag^{110}.

Д.К. 547.94 :539.16.08
Revista de Chimie X, (1959), nr. 11 (noiembrie).

И. Нистор, В. Унтерман, К. Кириак, А. Саучук: **Технология тетрациклина. I. Экстракция растворителями.**

Описывается технологическая схема экстракции и очистки тетрациклина полученного направленным брожением штамма S rep omices aureofaciens. Применяется экстрагирование тетрациклина из материнского раствора бутилацетатом, с последующим повторным экстрагированием из воды и осаждением сырого тетрациклина, подвергаемого затем очистке. Процесс отличается селективностью,. Конечный продукт обладает биологической активностью 920 ед/мг. Общий выход составляет 37,5%.

Д.К. 615.779.933
Revista de Chimie X, (1959), nr. 11 (noiembrie).

Г. Попа, Д. Негою и Г. Баюлеску: **Гравиметрическое определение Zr (IV) тропеолином *O*.**

На основе теории функциональных и активных аналитических группировок предлагается натриевая соль 2,4—диоксиазобензол 4′—сульфоновой кислоты (Тропеолин *O*) в качестве реагента для определения циркония гравиметрическим способом. Реагент отличается высокой селективностью.

Д.К. 546.831.4 :545.1 :547.556.34
Revista de Chimie X, (1959), nr. 11 (noiembrie).

И. Г. Греку: **К вопросу определения серебра как элемента.**

Разработан скоростной гравиметрический метод определения серебра восстановлением иона серебра до металлического серебра в нейтральной среде, при помощи амидопирина (пирамидона).

Наличие свинца и меди, а также металлов с нормальным отрицательным потенциалом не мешеют определению; ртуть, золото и ионы Cl^-, Br^- и I^- препятствуют определению.

Д.К. 546.57 :545.1 :047.775
Revista de Chimie X, (1959), nr. 11 (noiembrie).

KURZREFERATE

I. Dincu: **Die Aktivierung der natürlichen Phosphoriten mit kleinen Zusätzen von H_3PO_4, HNO_3 und HCl.**

Auf Grund von Laborversuchen und analytischen Ergebnissen stellte der Verfasser fest, dass die Herstellungsmethode der Produkte der partiellen Lösung natürlicher Phosphoriten die Wirksamkeit dieses Düngemittels, unabhängig von klimatischen oder Bodenbedingungen, erhöht (insbesondere den Wirksamkeitskoeffizienten per verbrauchter Säureeinheit). Diese Methode ermöglicht eine Kostenpreisverminderung der angewendeten Reagenzien im Vergleich zur Schwefelsäurefabrikation.

D.K. 661.632.12/.14
Revista de Chimie X, (1959), nr. 11 (noiembrie).

I. Sîrbu und P. Bebeşel: **Die Mikrobestimmung von Alkaloiden durch radiometrische Titration.**

Das Anion des Alkaloidsalzes wird mit einer Lösung von Silbernitrat, das mit dem radioaktiven Isotopen Ag^{110} markiert ist, titriert und eine einfache Berechnung ergibt die Konzentration des Alkaloids.

Das Verfahren kann auch für alle anderen organischen Basen, die Salze dieser Art geben, angewendet werden, es ist präzise und die Bestimmungsdauer ist von 25—30 Minuten.

D.K. 547.91 : 539.16.08
Revista de Chimie X, (1959), nr. 11 (noiembrie).

Gh. Alexa, Gh. Chiriţă und A. Chiriţă: **Betrachtungen über den in der Fabrik für Gerbextrakte „Argeşul" erzeugten Eichenextrakt.**

Die Verfasser unternahmen ein chemisch-technologisches Studium des Eichenextraktes, der in der Fabrik „Argeşul" erzeugt wird.

Um einen Extrakt höherer Qualität zu erhalten ist es in erster Reihe nötig, die verarbeiteten Rohstoffe zu verbessern und einige Verbesserungen der Technologie des Extraktes vorzunehmen, welche zur Verringerung des Sedimentes der Gerblösungen die aus dem Eichenextrakt erhalten werden, führen.

D.K. 675.012.001.7
Revista de Chimie X, (1959), nr. 11 (noiembrie).

I. Nistor, W. Unterman, C. Chiriac und Al. Sauciuc: **Beiträge zur Technologie des Tetracyclins. I. Lösungsmittelextraktion.**

Die Verfasser beschreiben das technologische Schema der Extraktion und Reinigung von Tetracyclin, das durch kontrollierte Gärung eines Stengels von *Streptomyces aureofaciens* erzeugt wurde. Das Tetracyclin wird aus der rohen Lösung mit Buthylacetat extrahiert, dann wieder in Wasser extrahiert und als Rohbase gefällt und gereinigt. Das Verfahren ist selektiv. Das Endprodukt hat eine biologische Wirksamkeit von 920 E/mg. Die Gesamtausbeute beträgt 37,5%.

D.K. 615.779.933
Revista de Chimie X, (1959), nr. 11 (noiembrie).

Th. I. Pirtea und M. Dumitru: **Eine neue Methode zur mikrogravimetrischen Bestimmung von Kobalt in der Gegenwart anderer Elemente.**

Die Ionen Co^{2+} werden zu Co^{3+} mit Natriumnitrit und Essigsäure oxydiert. Man erhält die lösliche Komplexkombination Na_3 [Co (NO_2)]. Durch Zufügen einer Lösung von [Co en_2] $Cl_3.3H_2O$, wird ein gelber, unlöslicher Niederschlag erhalten, der filtriert, mit Alkohol und Äther gewaschen und 10 Minuten unter Vakuum getrocknet, und dann als [Co en_3][Co (NO_2)]. H_2O gewogen wird. $F = 0{,}09957$.

Die Methode ist präzise, schnell und leicht durchführbar.

D.K. 546.73 : 545.83
Revista de Chimie X, (1959, nr. 11 (noiembrie).

Gr. Popa, D. Negoiu und Gh. Baiulescu: **Die gravimetrische Bestimmung von Zr^{4+} mit Tropäolin *O*.**

Auf Grund der Theorie der funktionalen und aktiven analytischen Gruppen, schlagen die Verfasser das Natriumsalz, der 2,4-Dioxybenzol-4′-sulphonsäure Tropäolin *O* als Reagenz für die gravimetrische Bestimmung von Zirkonium vor; dieses Reagenzmittel besitzt grosse Selektivität.

D.K. 546.831.4 : 545.1 : 547.556.34
Revista de Chimie X, (1959), nr. 11 (noiembrie).

I. Gh. Grecu: **Beiträge zur Bestimmung von Silber als Element.**

Es wurde eine gravimetrische Schnellbestimmungsmethode für Silber ausgearbeitet, die auf die Reduktion des Silber-Ions in neutralem Medium mit Amydopyrin (Pyramidon) beruht.

Blei, Kupfer und die Metalle mit normalen negativen Potentialen stören nicht die Bestimmung; Quecksilber, Gold und die Cl^-, Br^- I^- —Ionen wirken störend.

D.K. 546.57 : 545.1 : 547.775
Revista de Chimie X, (1959), nr. 11 (noiembrie).

RÉSUMÉS

I. Dincu: **L'activation des phosphorites naturels avec petites doses de H_3PO_4, HNO_3 et HCl.**

Fondé sur les résultats éxpérimentaux et analytiques, l'auteur a établi que la méthode d'obtention des produits de solubilisation partielle des phosphorites naturels, accroît l'efficacité de cet engrais, indépendant des conditions de climat et de sol (specialement le coefficient d'activité per unité d'acide utilisé). Cette methode permet une réduction sensible des frais par rapport à la fabrication de H_2SO_4.

C.D. 661.632.12/.14
Revista de Chimie X, (1959), nr. 11 (noiembrie).

Gh. Alexa, Gh. Chiriță et A. Chiriță: **Considérations sur l'extrait de chêne, obtenu à la fabrique d'extraits tannants „Argeșul".**

On a élaboré une étude chimico-technologique sur l'extrait de chêne produit à l'„Argeșul".

Pour obtenir un extrait de qualité supérieure il s'impose d'améliorer les matières premières utilisées, ainsi que d'apporter quelques perfectionnements à la technologie de l'extrait, en vue de diminuer le sédiment des solutions tannantes, obtenues à partir de l'extrait de chêne.

C.D. 675.042.001.7
Revista de Chimie X, (1959), nr. 11 (noiembrie).

Th. I. Pirtea et M. Dumitru: **Une nouvelle méthode microgravimétrique pour le dosage du cobalt en présence d'autres éléments.**

On effectue l'oxydation des ions Co^{2+} en Co^{3+} à l'aide du nitrite de sodium et acide acétique, obtenant la combinaison complèxe soluble $Na_3[Co(NO_2)_6]$. Par traitement avec une solution de $[Co\ en_3]\ Cl_3 . 3H_2O$, on obtient un précipité jaune, insoluble qui est filtré, lavé à l'acool et l'éther, seché pendant 10 minutes au vide et ensuite pesé sous forme de $[Co\ en_3][Co(NO_2)]$. H_2O. $F = 0{,}9957$.

La méthode est précise, rapide et facile à opérer.

C.D. 546.73:545.83
Revista de Chimie X, (1959), nr. 11 (noiembrie).

I. Sîrbu et P. Bebeșel: **Le microdosage des alcalo.des par titration radiométrique.**

On effectue la titration de l'anion du sel de l'alcalo de avec une solution de nitrate d'argent, marqué à l'isotope radioactif Ag^{110} et un calcul simple donne la concentration de l'alcalo de.

Le procédé peut être appliqué à toutes les bases organiques qui forment des sels de ce type. La méthode est précise, la durée d'analyse est de 25—30 minutes.

C.D. 547.94:539.16.08
Revista de Chimie X, (1959), nr. 11 (noiembrie).

I. Nistor, W. Unterman, C. Chiriac et Al. Sauciuc: **Contributions à la technologie de la tétracycline. I. Extraction aux solvents.**

On présente un schéma technologique d'extraction et purification de la tétracycline, obtenue par fermentation dirigée d'une tige de *Streptomyces aurofaciens*. On utilise l'extraction de la tétracycline de la solution native avec acétate de buthyle, suivie par réextraction dans l'eau et précipitation de la base brute, qui est soumise à une purification. Le procès est sélectif. Le produit final possède une activité biologique de 920 U/mg. Le rendement global est de 37,5%.

C.D. 615.779.933
Revista de Chimie X, (1959), nr. 11 (noiembrie).

Gr. Popa D. Negoiu et Gh. Baiulescu: **Le dosage gravimétrique du avec tropeoline *O***

Basés sur la théorie des groupes analytiques fonctionales et actives, les auteurs proposent le sel de sodium de l'acide 2,4-dioxyazobenzène -4'-sulphonique (tropéoline *O*) comme réactif pour le dosage gravimétrique du zirconium. Le réactif présente une haute sélectivité.

C.D. 546.831.4:545.1:547.556.34
Revista de Chimie X, (1959), nr. 11 (noiembrie).

I. Gh. Grecu: **Contributions au dosage de l'argent élémentaire.**

On a mis au point une méthode gravimétrique rapide pour le dosage de l'argent par réduction du ione d'argent en solution neutrale à l'aide de l'amydopyrine (Pyramidon).

Le plomb, cuivre et les métaux aux potentiels négatifs normaux ne dérangent pas la détermination, comme c'est le cas du mercure,de l'or et des ions de Cl^-, Br^- et I^-.

C.D. 546.57:545.1:547.775
Revista de Chimie X, (1959), nr. 11 (noiembrie).

SUMMARIES

I. Dincu: **The aetivation of the natural phosphorites with small amounts of H_3PO_4, HNO_3 and HCl.**

Based on experimental and analytical data, the author established that by using the ortention method of the products of the partial dissolution of natural phosphorites an increased efficiency of this fertilisers is realised, which does not depend upon climatic or soil conditions (especially the efficiency coefficient per unit of utilised acid). This method allows also a lower cost of the reagents, compared to the H_2SO_4 manufacture.

D.C. 661.632.12/.14
Revista de Chimie (1959), nr. 11 (noiembrie).

Gh. Alexa, Gh. Chiriță and A. Chiriță: **Considerations on the oak extract, produced by the tanning extracts plant „Argeșul".**

The author made a chemical-technological study on the oak extract produced by „Argeșul".

In view of obtaining a high quality extract, it is necessary to improve the now used raw materials and then to introduce some improvements in the technology of the extract, which may lead to a lowered sediment of the tanning solutions obtained from the oak extract.

D.C. 675.042.001.7
Revista de Chimie X, (1959), nr. 11 (noiembrie).

Th. Pirtea and M. Dumitru: **A new method for the microgravimetric determination of cobalt in the presence of other elements.**

The iones Co^{2+} are oxidised to Co^{3+} by treating with sodium nitrite and acetic acid. The complex soluble compound Na_3 [Co(NO_2)] is formed. By treating it with a solution of [Co en$_2$] $Cl_3.3H_2O$, a yellow, insoluble precipitate is obtained. The precipitate is filtered, washed with alcohol and ether, then dried for 10 minutes in vacuo and weighted under the form of the complex [Co en$_2$][Co(NO_2)]. H_2O. $F = 0{,}09957$.

The method is precise, rapid and easily operated.

D.C. 546.73 : 545.83
Revista de Chimie X, (1959), nr. 11 (noiembrie).

I. Sîrbu and P. Bebeșel: **The microdetermination of alcaloides by radiometric titration.**

The anion of the alcaloid salt is radiometrically titrated with a solution of silver nitrate, containing as tracer the radioactive isotope Ag^{110} and a simple calculus gives the concentration of the alcaloid. The method can be applied also to all organic bases, which give salts of this type. The method is precise; operation time is of 25—30 minutes.

D.C. 547.94 : 539.16.08
Revista de Chimie X, (1959), nr. 11 (noiembrie).

I. Nistor, W. Unterman, C. Chiriac and Al. Sauciuc: **Contributions to the technology of tetracycline. I. Solvent extraction.**

The authors present a technological flowsheet of extraction and purification of tetracycline, obtained by guided fermentation of a stalk of *Streptomyces aureofaciens*. The tetracycline was extracted from the primary solution with buthyl acetate, reextracted in water and precipitated as the crude base, then purified. The process is selective. The final product has a biological activity of 920 U/mg. The total yield is of 37,5%.

D.C. 615.779.933
Revista de Chimie (X, 1959), nr. 11 (noiembrie).

Gr. Popa, D. Negoiu and Gh. Baiulescu: **The gravimetric determination of Zr^{4+} with tropeoline *O*.**

Based on the theory of the functional and active analytical groups, the authors proposed the sodium salt of the 2,4-dioxyazobenzol-4'-sulphonic acid (ropeoline *O*) as reagent for the gravimetric determination of zirconium. They stated that this reagent has a high selectivity.

D.C. 546.831.4 : 545.1 : 547.556.34
Revista de Chimie X, (1959), nr. 11 (noiembrie)

I. Gh. Grecu: **Contributions to the determination of elementary silver.**

A method was carried out for the rapid gravimetric determination of silver by reduction of the silver ione in neutral medium with amydopyrine (Pyramidon).

Lead, copper and the metals with normal negative potentials are not disturbing the determination, but mercury, gold and the iones Cl^-, Br^-, I^- are disturbing it.

D.C.546.57 : 545.1 : 547.775
Revista de Chimie (1959), nr. 11 (noiembrie).

REVISTA DE CHIMIE

ANUL X Nr. 11 noiembrie 1959

MAGYAR-ROMÁN TUDOMÁNYOS SZAKIRODALMI

42 ANI DE LA MAREA REVOLUŢIE SOCIALISTĂ DIN OCTOMBRIE

Oamenii muncii din întreaga lume sărbătoresc cu însufleţire pentru a 42-a oară epocala victorie a Marii Revoluţii Socialiste din Octombrie. Acest eveniment a marcat o schimbare radicală nu numai pentru popoarele din Rusia, care de veacuri trudeau sub exploatarea nemiloasă a ţarismului, ci şi pentru întreaga omenire muncitoare, care a văzut în tînărul stat sovietic zorile unei noi orînduiri.

Proletariatul din Rusia, în alianţă cu masele ţărănimii, sub conducerea înţeleaptă a gloriosului partid comunist bolşevic, a reuşit pentru prima dată în istorie să creeze o breşă în sistemul capitalist mondial, care cu toate eforturile permanente ale reacţiunii mondiale nu a mai putut fi închisă. După al doilea război mondial, în urma victorioaselor revoluţii populare din unele ţări ale Europei şi Asiei a apărut puternicul sistem socialist mondial în plină dezvoltare. Trecerea de la capitalism la socialism, prima fază a societăţii comuniste, constituie principalul conţinut al epocii noastre.

La a 42-a aniversare a Marii Revoluţii Socialiste devin şi mai clare rezultatele inegalabile ce se pot obţine cînd puterea aparţine cu adevărat poporului, avînd în frunte pe conducătorul său firesc, partidul marxist-leninist.

Creşterea într-un ritm fără precedent a producţiei industriale şi a întregii economii, avîntul ştiinţei şi tehnicii, al culturii şi artelor, creşterea necontenită a bunăstării materiale a oamenilor muncii din ţările sistemului socialist sînt roade indiscutabile ale primei revoluţii proletare victorioase.

A 42-a aniversare a acestui eveniment găseşte U.R.S.S. în plin avînt al construirii bazei tehnico-materiale a comunismului, hotărîtă să ajungă din urmă şi să depăşească într-un timp istoriceşte scurt producţia S.U.A., ţara capitalistă cu economia cea mai dezvoltată. De asemenea, ţările sistemului socialist mondial, în continuă şi rapidă dezvoltare economică, luptă pentru a atinge şi depăşi producţia ţărilor sistemului capitalist mondial.

Producţia globală industrială a U.R.S.S. a atins în 1958 de 36 ori volumul producţiei globale industriale din 1913. Producţia mijloacelor de producţie a depăşit de 83 ori pe cea din 1913. In unele ramuri industriale şi agricole (plumb, lapte, unt etc.) U.R.S.S. se situează pe primul loc în ceea ce priveşte volumul producţiei, iar numeroase alte ramuri se situează pe locul al doilea în urma S.U.A.

In ceea ce priveşte industria chimică, U.R.S.S. se situează pe primul loc în Europa şi pe locul al doilea în lume, după S.U.A.

Ţările sistemului socialist, deşi au numai 1/3 din populaţia globului pămîntesc, dau mai mult de 1/3 din producţia industrială mondială şi aproape 1/2 din producţia agricolă.

Oamenii de ştiinţă, inginerii şi tehnicienii sovietici au obţinut realizări epocale în explorarea spaţiului cosmic prin lansarea primilor sateliţi artificiali ai pămîntului, prin lansarea rachetei purtătoare a fanionului sovietic care a atins luna şi recent, prin lansarea cu o uimitoare precizie a staţiei automate interplanetare care descriind o orbită specială s-a apropiat de lună, a fotografiat partea ce nu este vizibilă de pe pămînt şi, a transmis prin televiziune imaginile obţinute. Astronautica devine o problemă a viitorului apropiat datorită exclusiv ştiinţei şi tehnicii sovietice, a cărei superioritate în numeroase domenii este unanim recunoscută.

Aceste realizări, ca şi admirabila utilizare în scopuri paşnice a energiei termonucleare în centrale electrice, în propulsarea primului spărgător de gheaţă atomic, care a pornit în prima sa călătorie pe apele aretice, dovedesc nelimitatele posibilităţi ale ştiinţei şi tehnicii puse în slujba omenirii.

Dacă ţinem seamă că înaintea Revoluţiei din Octombrie Rusia era în urma unor ţări mult mai mici decît ea (Anglia, Franţa, Germania) în ceea ce priveşte producţia industrială şi că ţările care au păşit pe calea construirii socialismului erau considerate nu de mult ca ţări slab dezvoltate din punct de vedere economic, se poate afirma că există un raport cauzal între dezvoltarea lor economică şi actuala lor orînduire socială.

Creşterea vertiginoasă a puterii economice a ţărilor sistemului socialist mondial, în frunte cu U.R.S.S., determină un nou raport de forţe pe arena internaţională. Principiul coexistenţei paşnice între ţări cu sisteme economice diferite, proclamat de Lenin prin Decretul asupra păcii votat în plină desfăşurare a Revoluţiei, se impune pe zi ce trece ca o necesitate vitală pentru întreaga omenire. Promotorii politicii „războiului rece", chiar dacă mai dispun de o puternică influenţă, sînt obligaţi să cedeze în faţa atitudinii hotărîte a maselor populare care, în urma vizitei tovarăşului N. S. Hruşciov în S.U.A. şi a propunerilor cu privire la dezarmarea generală, făcute de guvernul U.R.S.S. la O.N.U., îşi dau seama că pot impune menţinerea păcii.

Planul septenal al U.R.S.S. aprobat de Congresul al XXI-lea al P.C.U.S. este expresia ritmului înalt de dezvoltare a economiei primului stat din lume care a trecut la construirea desfăşurată a societăţii comuniste. La sfîrşitul acestui plan, U.R.S.S. va rezolva sarcina sa economică fundamentală, atingînd şi depăşind producţia S.U.A. în principalele ramuri de activitate, iar în următorii 4—5 ani va depăşi şi producţia pe cap de locuitor ce se va realiza în S.U.A.

La fel ca şi planurile precedente, se prevede dezvoltarea cu precădere a industriei grele, care în 1965 va fi cu 80% mai mare decît în 1958. Printre ramurile industriei grele, un loc important ocupă industria chimică al cărei volum global de producţie va atinge în 1965 de trei ori valoarea celui din 1958. Creşterea accelerată a industriei chimice se va manifesta în special în producţia de mase plastice (6—7 ori) şi fibre sintetice (12—14 ori).

Paralel cu dezvoltarea industriei chimice a U.R.S.S. are loc o creştere masivă a industriei chimice a ţărilor ce construiesc socialismul, creştere la care contribuie din plin şi U.R.S.S.

Alături de aceste ţări, şi ţara noastră a simţit prietenescul ajutor sovietic sub forma livrărilor de instalaţii chimice complexe, utilaje, documentaţie tehnică, specialişti şi specializarea inginerilor şi tehnicienilor noştri în uzinele chimice din U.R.S.S.

Ajutorul nelimitat pentru dezvoltarea industriei chimice din ţara noastră, primit din partea U.R.S.S. în condiţii deosebit de avantajoase, constituie o chezăşie a înaltului nivel tehnic de care va dispune industria noastră chimică.

Inginerii şi tehnicienii din industria noastră chimică, urmînd exemplul inginerilor şi tehnicienilor din industria chimică a primei ţări în care revoluţia socialistă a fost victorioasă acum 42 de ani, vor depune toate eforturile pentru creşterea necontenită a producţiei noastre chimice, aducîndu-şi astfel contribuţia lor la izbînda socialismului în ţara noastră, la dezvoltarea continuă a victoriilor începute cu Marea Revoluţie Socialistă din Octombrie.

UNELE DIRECȚII DE CERCETARE ALE CHIMIEI SOVIETICE

Prof. dr. I. V. Nicolescu

Partidul Comunist din U.R.S.S. și guvernul sovietic au manifestat întotdeauna un interes deosebit față de știință și o grijă permanentă față de oamenii de știință sovietici.

Problemele științei au ocupat un rol de seamă în dezbaterile care s-au purtat la cel de-al XXI-lea Congres al P.C.U.S., ceea ce s-a evidențiat în rezoluția acestuia,în cifrele de control ale dezvoltării economiei naționale a U.R.S.S., în anii 1959—1965, cît și în expunerile unui număr însemnat de conducători de partid și de academicieni.

Din aceste dezbateri a rezultat că eforturile științei sovietice trebuie dirijate în primul rînd spre rezolvarea problemelor care determină sau influențează în mod nemijlocit creșterea productivității muncii.

În domeniul științelor chimice, sarcina principală a cercetărilor fundamentale o constituie extinderea pe toate căile a cercetărilor teoretice, care contribuie la elaborarea sau punerea la punct a unor procedee tehnologice noi și perfecționate și la crearea unor materiale sintetice cu proprietăți care să satisfacă cerințele tehnicii moderne.

Pe plan tehnologic, cercetările în domeniul chimiei trebuie să contribuie din plin la progresul însemnat prevăzut de septenal în domeniul industriei chimice și să furnizeze noi materiale prețioase și procedee pentru sinteza lor.

Numărul mare și multilateral de probleme la care trebuie să răspundă chimia din U.R.S.S., ritmul impetuos de perfecționare și automatizare al producției în metalurgie, în industria constructoare de mașini etc., cît și ridicarea cercetării științifice la nivelul cel mai înalt, au creat necesitatea organizării unor noi institute specializate.

Numai în cadrul Academiei de Științe din U.R.S.S. s-au înființat, în ultima perioadă de timp, 11 institute noi: Institutele de sinteze petrochimice, Institutul de cataliză, Institutul de electrochimie din Moscova, Institutul de chimie organică din Kazan, Institutul de chimie anorganică, Institutul de cinetică chimică și ardere, în cadrul secției din Siberia.

În cadrul filialei Academiei de Științe din Urali și din Kola s-a creat un Institut de electrochimie și un Institut de chimia și tehnologia elementelor rare și a materiilor minerale, iar recent s-a înființat la Moscova Institutul de chimie a combinațiilor naturale.

Prin lărgirea și întărirea bazei materiale de cercetare, printr-o organizare superioară a muncii științifice, se asigură o eficacitate crescută a muncii oamenilor de știință, se asigură introducerea elementului nou și progresist în știință, introducerea rapidă a realizărilor științei în economia națională.

În ultimii ani, chimia sovietică a cunoscut succese importante în majoritatea sectoarelor principale.

La Institutele de compuși macromoleculari, Institutele de compuși organici elementari și Institutele de chimie fizică ale Academiei de științe a U.R.S.S. s-au obținut o serie de noi polimeri, care se caracterizează printr-o mare stabilitate termică.

Sînt deosebit de interesante realizările savanților sovietici în domeniul poliorgano-metalo-siloxanilor.

Prin încorporarea de atomi metalici de aluminiu, nichel, cobalt în catena siliconilor, se obțin macromolecule mult mai dure și termorezistente pînă la 500°C.

Astfel de combinații au fost utilizate în construcția rachetelor și a sateliților.

În U.R.S.S. s-au dezvoltat mult cercetările în domeniul polistirenilor, obținîndu-se fie noi produse prin polimerizarea stirenilor halogeni, metil și metoxi substituiți, cît și a stirenilor micști care conțin concomitent în moleculă clor și grupa metil.

Prin sintetizarea polistirenului izotactic s-a ridicat temperatura de topire a acestor polimeri la 220°C.

Prin cercetări fundamentale care privesc studiul cineticii polimerizării și al reacțiilor de formare a radicalilor primari, s-a lărgit sortimentul de polimeri și copolimeri ai stirenului de calitate superioară și ai dielectricilor organici.

Se elaborează cercetări asupra polimerizării în emulsii a stirenului și a altor meri, sub influența radiațiilor gama și se studiază în mod sistematic teoria și mecanismul polimerizării, cît și al proceselor tehnologice noi de prelucrare a polimerilor și copolimerilor.

Se dezvoltă un capitol nou, al polimerilor organo-metalici, polimeri care se caracterizează printr-o rezistență remarcabilă și temperaturi ridicate (500 C). Acești polimeri organo-metalici se obțin prin introducerea unui atom de metal în molecula polimerilor înalți (aluminiu, titan, staniu).

Sinteza lor se realizează prin una din căile : reacția dintre catenele laterale și un ester care conține un atom de metal, sau introducerea directă a metalului în catenă și a treia cale urmărește să realizeze punți metalice prin chelatizare.

Cercetări laborioase se întreprind în U.R.S.S. și pentru perfecționarea metodelor de sinteză a unor noi tipuri de polimeri ca : poliformaldehidă cu greutate moleculară ridicată, policarbonați, polianhidride etc.

O problemă care preocupă pe plan mondial colective întregi de cercetători și tehnologi, constă în raționalizarea preparării diverselor tipuri de cauciucuri sintetice, cît și a perfecționării tehnologiei de fabricație a cauciucurilor.

Tendințele noi în această problemă derivă din următoarele precizări : în seara elastomerilor există cauciucurile naturale care sînt foarte elastice, dar în schimb sensibile la oxidare și la solventare ; în opoziție s-au realizat prin sinteză copolimeri de la etenă, propenă și butenă, care sînt mai puțin elastici, dar în schimb foarte rezistenți față de agenții oxidanți, cît și față de solvenți.

Cercetătorii din Uniunea Sovietică au realizat sinteza cauciucului cis-polibutadienic similar cu cel natural, din care în amestec cu diverși copolimeri sau prin clorurare sau fluorurare se obține o gamă foarte largă de tipuri de cauciuc cu cele mai diverse și caracteristice proprietăți de utilizare.

Studiul copolimerilor grefați a găsit o largă utilizare în U.R.S.S. în sectorul maselor poroase și microporoase, pe bază de rășini fenol-formaldehidice, poliuretani, clorură de polivinil, polistiren.

Se indică numeroase și diverse utilizări : flotori pentru plasele de pescuit, articole dentare, bureți, încălțăminte ușoară, mobilier, umpluturi izolante, protecții contra șocurilor etc.

Materialele plastice microporoase își găsesc utilizarea în industria chimică, la purificarea apelor, ca mase de filtrare etc.

Introducerea materialelor plastice în sectorul construcțiilor de clădiri are menirea de a revoluționa această tehnică.

Din materiale plastice se confecționează panouri pentru pereți, acoperișuri, cercevele pentru ferestre, instalații sanitare, conducte, pardoseli etc.

O atenție deosebită s-a acordat în U.R.S.S. cercetărilor teoretice și tehnologice din domeniul fibrelor sintetice și naturale.

Pe baza acestor cercetări s-au elaborat două noi fibre sintetice.

Fibra Enant, poliamidă cu C_7 pe bază de acid heptanoic și fibra Ftarlon, obținută prin copolimerizarea fluorurii de viniliden cu nitrilul acrilic. Această din urmă fibră sintetică are proprietatea deosebită că nu se alterează prin încălzire pînă la 300°C.

Recent s-a construit la Kirovachan (Armenia) o instalație pentru fabricarea caprolactamei prin fotosinteză. Produsul se obține prin iradierea ciclohexanului pur și prin reacția cu clorură de nitrosil.

Prin cercetări röntgenografice asupra structurii amorfe a celulozei, savanții sovietici au ajuns la concluzii și sinteze practice extrem de valoroase.

Astfel, prin adiționarea unor substanțe azotoase la macromolecula de celuloză s-a realizat o fibră ieftină și foarte asemănătoare cu lîna.

Pleeînd de la proprietățile fizico-chimice rezultate prin considerarea principiului „ne-cristalinității" fibrei de bumbac, s-au obținut fibre cu proprietăți noi, cu o rezistență net superioară la încălzire, la rupere, la agenți chimici, cît și cu o afinitate crescută față de coloranți. Proprietățile fizico-mecanice ale fibrei de bumbac se ameliorează mult și prin iradierea lor cu ajutorul izotopilor radioactivi.

De asemenea, şi calităţile de utilizare ale fibrei de mătase naturală se ameliorează mult prin tratarea gogoşilor cu o sursă de Co^{60}.

Fibra iradiată devine mai rezistentă la rupere, la umiditate şi la umflare. Procedeul s-a aplicat industrial şi se produc zilnic 10 t de mătase naturală pe această cale.

Trebuie menţionat faptul că în anumite domenii de cercetare ale maselor plastice şi, în special în domeniul polimerilor organo-metalici, al cauciucurilor şi al fibrelor sintetice, Uniunea Sovietică a întrecut cele mai dezvoltate state capitaliste.

Continuînd cercetările în domeniul reacţiilor în lanţ pe baza ipotezei cu privire la rolul primordial al radicalilor liberi, savanţii sovietici au reuşit să găsească căi noi de conducere a celor mai variate procese chimice.

Pe baza teoriei reacţiilor în lanţ, Institutul de chimie fizică al Academiei de Ştiinţe din U.R.S.S. a elaborat noi metode pentru oxidarea hidrocarburilor.

Obţinerea acidului acetic prin oxidarea butanului în stare lichidă, în condiţii apropiate de cele critice, sau introducerea grupei epoxidice la dubla legătură etilenică, direct prin reacţii de oxidare selectivă, oxidarea parţială a metanului cu obţinerea unor randamente crescute în aldehidă formică crează noi posibilităţi de creştere şi de ieftinire a producţiei în industria chimică sovietică.

Institutul de Sinteză petrochimică al Academiei de Ştiinţe, în colaborare cu institutele departamentale, au pus la punct noi tehnologii în vederea sintezei industriale a izoprenului, a polipropilenei şi alte sinteze care au ca bază de materie primă gazele de craeare, gazele de sondă sau fracţiuni petroliere.

Este deosebit de interesant procedeul de fabricare a polipropilenei utilizînd fracţiunea propan-propenă, care se supune direct polimerizării, fără a fi necesară o separare prealabilă a propenei în stare pură. Procedeul a trecut în fază semi-industrială.

S-au elaborat catalizatori activi pentru dehidrogenarea izopentanului şi a izopentenelor la izopren şi s-a stabilit o tehnologie mult perfecţionată, prin recircularea gazelor, prin utilizarea unor diluanţi specifici, prin metodele de purificare, cît şi prin automatizarea proceselor.

Strîns legate de dezvoltarea şi perfecţionarea proceselor tehnologice industriale, se elaborează studii fundamentale multiple referitoare la mecanismul şi teoria reacţiilor heterogen-catalitice.

Institutele de cataliză, de chimie fizică, de chimie organică, de chimie generală, ale Academiei de Ştiinţe din U.R.S.S. cît şi numeroase catedre universitare studiază teoria electronică a catalizei heterogene, rolul semiconductoarelor în cataliză, teoria electronică a chemosorbţiei şi, acum recent, o teorie mixtă electrono-radicalică. În paralel se dezvoltă şi celelalte teorii, structural-energetice, care urmăresc de asemenea, să explice mecanismul microscopic al fenomenului catalitic.

Savanţii sovietici au fost iniţiatorii acestor concepţii noi şi ocupă astăzi primul loc din lume în acest domeniu, extrem de important pentru dezvoltarea ştiinţei şi industriei chimice moderne.

Cele mai importante sinteze din industria chimică se realizează astăzi cu ajutorul catalizatorilor solizi ; nu se pot concepe descoperiri mari în chimie în viitor, fără să se apeleze la fenomenele catalitice.

Iată de ce se lucrează atît de mult şi se încurajează la maximum în U.R.S.S. cercetările din domeniul catalizei heterogene.

Institutul de compuşi organici elementari al Academiei de Ştiinţe a elaborat cercetări teoretice şi experimentale care cuprind cele mai importante aspecte ale chimiei organice moderne, cercetarea chimiei noilor sisteme aromatice, cercetări în domeniul tautomeriei şi, îndeosebi, ai compuşilor organici cu fosfor, problema conjugării, cît şi mecanismul reacţiilor organice de bază. S-au elaborat cu această ocazie noi sinteze de substanţe organice cu proprietăţi practice preţioase.

Cercetătorii din acest institut au obţinut noi di- şi tripeptide, care posedă o puternică acţiune antitumorală. Activitatea lor fiziologică este condiţionată de ordinea alternanţei aminoacizilor din lanţul polipeptidic.

Rezultate importante au obţinut cercetătorii din sectorul fizico-chimiei, mai ales în domeniul folosirii metodelor radiospectroscopice şi îndeosebi al metodei rezonanţei electronice paramagnetice. Cu ajutorul acestor metode s-au studiat structura şi transformările radicalilor liberi din fazele condensate, cît şi ale acţiunii radiaţiilor asupra substanţelor chimice.

La Institutul de chimie fizică al Academiei din U.R.S.S. s-a construit prima instalaţie complexă din lume de radiospectroscopie de înaltă sensibilitate şi cu funcţionare stabilă. Această instalaţie permite să se efectueze cercetări radiospectroscopice asupra radicalilor liberi în cursul acţiunii radiaţiilor ionizante asupra diverselor substanţe.

Vastitatea şi volumul lucrărilor de cercetare ştiinţifică din U.R.S.S. rezultă şi din faptul că numai în anul 1958, în cadrul institutelor Academiei s-au rezolvat 300 de probleme cu peste 5 000 de teme.

Legătura indisolubilă dintre ştiinţă şi popor impune o mărire continuă a eficacităţii muncii ştiinţifice, un ajutor permanent dat practicii, introducerea rezultatelor cercetărilor în economia naţională, iar organizarea muncii ştiinţifice asigură cale liberă elementului nou şi progresist în ştiinţă.

În etapa actuală, principalele sarcini ale cercetărilor ştiinţifice în domeniul chimiei tind să ridice cercetarea la nivelul problemelor măreţe puse în faţa poporului sovietic de către Congresul al XXI-lea al P.C.U.S.

De aici rezultă şi liniile de orientare ale cercetărilor chimice.

În lumina hotărîrii Congresului al XXI-lea al P.C.U.S. cu privire la dezvoltarea într-un ritm mai rapid a industriei chimice, capătă o importanţă deosebită rezolvarea cu succes a cercetărilor din domeniul polimerilor şi monomerilor, precum şi studiul problemelor tehnico-ştiinţifice ale tehnologiei producţiei şi ale folosirii materialelor sintetice.

Chimia combinaţiilor macromoleculare stă în centrul problemelor de cercetare ale septenalului.

În viitor vor fi efectuate ample cercetări în vederea creării unei teorii generale a structurii şi proprietăţilor polimerilor, cu stabilirea criteriilor teoretice pentru obţinerea cauciucurilor, a fibrelor sintetice şi a materialelor plastice cu o anumită structură.

Se vor elabora, de asemenea, cercetări teoretice care să fundamenteze corelaţia dintre structură, proprietăţile fizico-chimice şi complexul de proprietăţi chimice şi fizico-mecanice ale produselor de sinteză.

Altă direcţie de cercetare o constituie găsirea unor căi noi de obţinere a produselor principale şi auxiliare necesare industriei chimice de sinteză, prin prelucrarea petrolului, a gazelor naturale şi industriale, a materiilor minerale.

În mod deosebit se vor dezvolta acele cercetări care asigură lărgirea bazei de materii prime pentru reacţia de policondensare şi polimerizare, cît şi a metodelor termice şi mecanochimice de prelucrare — în general a unei noi tehnologii de fabricaţie a materialelor sintetice.

În acest scop, un rol important îl vor avea cercetările cu privire la utilizarea radiaţiilor nucleare pentru realizarea proceselor de polimerizare, oxidare, nitrare, halogenare, izomerizare şi de modificare a proprietăţilor structurale ale produşilor macromoleculari rezultaţi.

Se va acorda o atenţie mult mai mare cercetărilor din domeniul chimiei compuşilor naturali şi ai compuşilor importanţi din punct de vedere biologic : studiul structurii şi proprietăţilor albuminelor, hidraţilor de carbon şi ale nucleotidelor, obţinerea de noi substanţe antibiotice, noi vitamine, fermenţi, substanţe medicinale.

Cercetarea obţinerii metalelor şi aliajelor cu proprietăţi deosebite şi mult solicitate de tehnica nouă prezintă, de asemenea, o preocupare în perspectiva de cercetare : aliaje refractare, elemente rare, metale extra-pure.

Importanţa deosebită pentru electronică, radiotehnică şi pentru tehnica semiconductoarelor, cît şi a aliajelor speciale, impune dezvoltarea unei tehnologii adecvate, cît şi a metodelor de separare, pentru obţinerea zirconiului, niobiului, tantalului, beriliului, germaniului, litiului, seleniului, telurului.

Pentru aceasta se vor elabora metode eficace pentru extragerea şi separarea elementelor rare din materia primă, cît şi pentru obţinerea lor într-un înalt grad de puritate.

În aceeaşi măsură se vor cerceta proprietăţile lor şi se vor stabili noi domenii de utilizare.

Cercetările din domeniul utilizării complexe a combustibilului va crea noi surse de materii prime industriei chimice.

Se vor dezvolta metodele de cocsificare continuă a cărbunilor, metode energo-tehnologice şi se va da o mai mare dezvoltare utilizării gazo-chimice a combustibilului natural.

Succesele remarcabile obţinute de savanţii sovietici prin cercetarea teoriei şi a reacţiilor heterogeno-catalitice îndreptăţesc o şi mai amplă dezvoltare a cercetărilor în viitor.

Se vor extinde cercetările teoretice şi experimentale referitoare la teoria electronică a catalizei, prin elaborarea unor tehnici noi de cercetare, ca: susceptibilitate şi rezonanţă magnetică, electro- şi fotoconductibilitate; se vor stabili corelaţii între proprietăţile fizice, proprietăţile semiconductoare şi activitatea catalitică a catalizatorilor solizi. Prin elaborarea unei teorii unitare a catalizei heterogene se vor putea stabili criterii în alegerea catalizatorilor, se vor descoperi noi reacţii catalitice şi noi catalizatori.

Radiochimia constituie o altă direcţie importantă de cercetare în chimia sovietică, prin studierea acţiunii chimice a radiaţiilor penetrante şi prin folosirea izotopilor.

Măreţul program de construcţie a comunismului deschide perspective nemaiîntîlnite în dezvoltarea ştiinţei sovietice, oferă noi posibilităţi de folosire a cunoştinţelor, a forţelor şi a capacităţii oamenilor de ştiinţă sovietici.

Chimia sovietică, deschizătoare de drumuri noi, prin descoperirile şi dezvoltările teoretice care le va face, va aduce o însemnată contribuţie patrimoniului mondial al ştiinţei şi tehnicii chimice.

DEZVOLTAREA CAPACITĂŢILOR DE PRODUCŢIE ÎN U.R.S.S.

Este îndeobşte cunoscut faptul că secolul nostru se caracterizează, mai ales în ultimele sale decenii, printr-o deosebită dezvoltare a tehnicii şi producţiei industriale, într-un ritm neîntîlnit în istorie. De asemenea, se ştie că, spre deosebire de ţările capitaliste din vestul Europei, şi de S.U.A., economia Rusiei dinainte de revoluţie se caracteriza printr-un nivel scăzut al producţiei industriale. La Plenara C.C. al P.C.U.S. din 06.05. 1958, tov. N. S. Hruşciov a arătat în această problemă, că în anul 1913, în Rusia se produceau pe cap de locuitor de 11—12 ori mai puţine metale neferoase, de 25 ori mai puţin cărbune, de 6 ori mai puţin ţiţei şi de 19 ori mai puţină energie electrică decît în S.U.A. În acea perioadă, Rusia rămînea în urmă, mai ales în domeniul industriei chimice şi al construcţiei de maşini.

Primul război mondial şi, în special, războiul civil şi intervenţia străinilor au aruncat şi mai în urmă economia şi aşa înapoiată a tînărului Stat Sovietic. Lucrurile au ajuns atît de departe, încît în anul 1920, în U.R.S.S. se turna de două ori mai puţină fontă decît în anul 1862, se extrăgea aceeaşi cantitate de ţiţei ca şi în anul 1890 şi se fabricau tot atîtea ţesături de bumbac ca şi în anul 1857.

Refacerea întregii economii, cu dezvoltarea cu precădere a industriei grele, au permis primului stat socialist din lume să învingă înapoierea economică de veacuri în scurtă vreme, transformînd vechea Rusie într-o mare putere industrială care să ocupe astăzi al doilea loc în lume în ceea ce priveşte volumul producţiei.

Succesele uriaşe ale U.R.S.S. au dovedit în practică superioritatea sistemului socialist faţă de cel capitalist. Acest fapt a contribuit din plin la intensificarea luptei clasei muncitoare din lumea întreagă şi la obţinerea unor importante succese pe arena mondială.

Ritmul de dezvoltare a producţiei industriale în continuă creştere, a permis Uniunii Sovietice, cu toate distrugerile provocate de războiul hitlerist, nu numai să depăşească pe cele mai dezvoltate ţări capitaliste din Europa ci să întreacă în momentul de faţă şi S.U.A., în ce priveşte producţia din unele ramuri industriale precum şi producţia pe cap de locuitor ale unor bunuri de larg consum.

Acest lucru este posibil datorită faptului că ritmul mediu anual de creştere a producţiei industriale sovietice în perioada 1918—1957 a fost de 10,1% în timp ce în aceeaşi perioadă, acest indice a fost în S.U.A. de 3,2%, în Anglia de 1,9% şi în Franţa de 3,2%. Dacă se exclud însă anii de război şi de refacere, atunci în decurs de numai 22 de ani şi anume în anii antebelici 1930—1940 şi în anii postbelici 1947—1957, volumul producţiei industriale a U.R.S.S. a crescut în medie anual cu 16,2%.

Tinerele state socialiste create în anii de după cel de al doilea război mondial, folosind şi urmînd experienţa Uniunii Sovietice, îşi dezvoltă producţia industrială într-un ritm, de asemenea, deosebit de accelerat.

Astfel, în perioada 1950—1957, ritmul mediu anual de creştere a producţiei industriale a ţărilor europene de democraţie populară a variat între 10,8 şi 20,3, după cum urmează: R.P. Bulgaria 14,0%, R. Cehoslovacă 10,8%, R.D. Germană 11,7%, R.P. Polonă 14,1%, R.P. Romînă 13,7%, R.P. Ungară 11,1%.

De asemenea, o creştere foarte rapidă s-a înregistrat şi în producţia industrială a ţărilor de democraţie populară din Asia. Astfel, în perioada 1954—1958, ritmul mediu de creştere a producţiei industriale a fost în R.P. Chineză de 24,9%, iar în R.P.D. Coreeană producţia industrială din anul 1958 a sporit de patru ori faţă de anul 1949.

În aceeaşi perioadă, ritmul mediu anual de creştere a producţiei industriale a unor ţări capitaliste importante din Europa a fost: 2,9% în Anglia, 2,6% în Danemarca, 2,9% în Suedia, 4% în Belgia şi 5,5% în Olanda.

Anul 1958 a prezentat aspecte şi mai contrastante în ceea ce priveşte dezvoltarea deosebită a economiilor celor două sisteme sociale. În timp ce în ţările socialiste s-au realizat noi succese în dezvoltarea producţiei industriale, indicii de producţie fiind şi mai mari decît cei realizaţi anterior, pentru economia ţărilor capitaliste, anul 1958 a fost un an de criză. Astfel, în S.U.A., volumul producţiei industriale a scăzut în 1958 în comparaţie cu 1957, cu 7%, iar investiţiile cu aproximativ 17%; în Canada, producţia a scăzut cu 3%, în Anglia cu 1%, în Norvegia cu aproximativ 4%, în Finlanda cu 5%, în Belgia cu peste 6% şi în Luxemburg cu 4%.

În R.F.G. indicele anual de creştere a producţiei a atins în 1958 3,1% faţă de 15% în 1955, 7,9% în 1956 şi 5,7% în 1957.

Scăderile accentuate ale producţiei globale din ţările capitaliste se reflectă în mod diferit de la o ramură la alta şi de la o ţară la alta, ele caracterizîndu-se, însă, în toate ţările printr-o continuă scădere a utilizării capacităţilor de producţie. Astfel, în S.U.A., în anul 1958 gradul de utilizare al capacităţilor de producţie, în comparaţie cu 1956, a fost pentru principalele ramuri industriale, următorul:

	Gradul de utilizare a capacităţilor de producţie, în %	
	1956	1958
Siderurgia	98	73
Metalurgia neferoasă	92	77
Industria chimică	83	80
Industria hîrtiei şi celulozei	96	87
Industria cauciucului	88	78
Industria de prelucrare a petrolului	96	87
Industria materialelor de construcţie	90	79
Industria textilă	90	87

Cu totul alta este situaţia în ţările lagărului socialist. Atît în Uniunea Sovietică, cît şi în ţările de democraţie populară, nu numai că în aceeaşi perioadă capacităţile de producţie existente au fost folosite la maximum, creîndu-se un volum de producţie din ce în ce mai mare, dar s-au iniţiat numeroase noi construcţii de uzine de mare capacitate, care în cadrul planurilor de dezvoltare în perspectivă, vor duce la nişte sporuri de producţie în anii ce vor urma, cu adevărat spectaculoase.

În Uniunea Sovietică de exemplu, în primul semestru al acestui an, în comparaţie cu acelaşi semestru al anului 1958, sporul producţiei în industria siderurgică şi a metalelor neferoase a fost de 9%, în industria constructoare de maşini

și prelucrarea metalelor de 15%, în industria chimică și a cauciucului de 11%, în industria materialelor de construcții de 25% și în industria ușoară de 7%.

În primul semestru al anului 1959 s-au produs cu 14% mai mult petrol, cu 25% mai multe gaze naturale, cu 5% mai mult acid sulfuric, cu 8% mai multe fibre chimice, cu 33% mai mult utilaj chimic, cu 5% mai multă hîrtie și cu 17% mai mult ciment decît în primul semestru al anului 1958.

În cadrul dezvoltării industriale a țărilor lagărului socialist, industria chimică ocupă un loc important. Valorificînd în fiecare țară bazele de materii prime de care dispune, industria chimică din aceste țări se dezvoltă necontenit, în deosebi pe linia produșilor macromoleculari cu utilizări atît de variate și multiple în domeniul bunurilor de consum și în scopuri industriale, și pe linia sprijinirii continue a agriculturii socialiste care, pentru o sporire continuă a producției necesită an de an cantități mereu crescînde de îngrășăminte, insecticide, ierbicide, raticide, stimulatori de creștere, precum și alte numeroase produse.

În cadrul planurilor de dezvoltare de perspectivă, în care construcții de noi unități complexe, automatizate și foarte economice ocupă un loc deosebit, asigurînd o foarte mare parte din creșterea producției planificate, un rol foarte important îl ocupă reconstrucția, lărgirea și reutilarea tehnică a întreprinderilor existente.

În acest sens, în U.R.S.S., C.C. al P.C.U.S. și Consiliul de Miniștri au luat în luna martie hotărîrea ca toate colectivele de la întreprinderile chimice să elaboreze propuneri pentru reconstrucția, lărgirea și reutilarea tehnică a întreprinderilor existente.

Propunerile elaborate de masele largi de muncitori, ingineri și tehnicieni din întreprinderi au dus la rezultate cu totul surprinzătoare în ceea ce privește posibilitățile de sporire a producției, cu un minimum de investiții.

Astfel, pentru produsele chimice cele mai importante, producția la întreprinderile existente va spori pînă la sfîrșitul septenalului, peste cifrele de control prevăzute, după cum urmează :

— se vor dubla capacitățile de producție existente pentru masele plastice și rășinile sintetice ;

— va spori cu 30% producția de fibre chimice ;

— va spori cu peste 100 000 t producția de cauciuc sintetic, ceea ce echivalează cu construcția unei noi uzine de mare capacitate ;

— va spori cu 20% producția de îngrășăminte chimice, ceea ce reprezintă un aport anual de 3,3 milioane t adus agriculturii ;

— va spori cu sute de mii de tone producția de amoniac, ceea ce corespunde cu construcția a patru mari uzine de îngrășăminte azotoase ;

— producția de carbonat de sodiu va spori cu 400 000 t, ceea ce echivalează cu construția unei noi uzine mari, iar cea de hidroxid de sodiu va spori cu 300 000 t, ceea ce echivalează cu construcția a trei uzine noi de foarte mare capacitate ;

— producția de acid sulfuric va spori cu 15% față de capacitatea de producție existentă — respectiv cu 700 000 t, ceea ce echivalează cu construcția a șapte noi uzine de mărime mijlocie ;

— producția de anvelope auto va spori în uzinele existente cu 30%, ceea ce reprezintă un spor anual de 4,5 milioane bucăți.

În afară de sporirea efectivă a volumului producției, extinderea întreprinderilor existente permite, de asemenea, reducerea termenelor de punere în funcțiune a capacităților de producție cu un an și jumătate — pînă la doi ani, față de termenele planificate inițial.

Pe ansamblul economiei naționale, în industria chimică sovietică, prin reconstruirea și reutilarea uzinelor existente, volumul producției totale va spori cu 6 miliarde ruble pe an, economisindu-se prin înlocuirea construcției de uzine noi cu extinderea uzinelor existente, investiții în valoare de peste 3 miliarde ruble.

Măsurile concrete propuse de către întreprinderi au constat de la caz la caz, fie din înlocuirea unor agregate cu altele de capacitate și de productivitate mai mare, fie din modificarea tehnologiei de fabricație, fie din introducerea mecanizării și automatizării proceselor de producție, fie din construirea de noi linii tehnologice, care să folosească utilități, spații și forțe de muncă existente.

Astfel, la combinatul chimic din Stalinogorsk se va dubla capacitatea de producție a amoniacului și a ureei și se va extinde producția de sodă caustică. De asemenea, prin îmbunătățirea procesului tehnologic al clorurii de polivinil, la secții ce se află în curs de construcție, capacitatea de producție a acesteia se va mări cu 40%, fără investiții suplimentare.

La uzina „Karbolit" din regiunea Moscovei, printr-o mai bună utilizare a spațiilor de producție existente și prin mecanizarea și automatizarea proceselor de fabricație, capacitatea de producție a secției de rășini fenol-formaldehidice va spori cu aproape 20%, iar la uzina de mase plastice din Jilei, prin instalarea unui agregat suplimentar de polimerizare, capacitatea de producție a polistirenului va spori cu 70%.

La combinatul de potasiu de la Bereznicovo, producția de clorură de potasiu va spori cu sute de mii de tone, prin construcția a trei linii de fabricație și a unei secții de flotație. Acestea vor permite economisirea a peste 110 milioane ruble în comparație cu construcția unei întreprinderi noi.

Cu investiții minime, la uzina chimică Groznîi, trecîndu-se pe o materie primă mai economică pentru fabricarea fenolului și a acetonei, nu numai că se va spori producția acestora, dar se va realiza și o secție de polietilenă, a cărei capacitate de producție va fi de trei ori mai mare decît cea planificată inițial.

La uzinele de anvelope din Iaroslav, Moscova, Leningrad, Omsk și Erevan, prin utilizarea mai rațională a spațiului de producție și cu investiții relativ mici, producția va spori cu 4,5 milioane anvelope, ceea ce ar corespunde cu construirea a două noi uzine mari.

La uzina de fibre chimice din Kiev, prin modernizarea utilajului investit și prin montarea suplimentară a cîtorva noi agregate în spațiile de producție libere, care necesită în total investiții de 25 milioane ruble, se realizează o capacitate de producție suplimentară pentru a cărei acoperire ar fi fost nevoie de o nouă uzină ce ar fi costat 72 milioane ruble.

În cadrul combinatului chimic din Lisiciansk s-au elaborat o serie de măsuri a căror realizare va permite extinderea capacității producției de uree de circa 11 ori, folosind clădirile ce au devenit libere prin trecerea producției de amoniac pe gaz metan.

De asemenea, s-a propus construirea unei noi secții de amoniac care va costa cu 100 milioane ruble mai puțin decît construirea unei instalații asemănătoare pe un teren nou.

Pe linia coloranților organici de sinteză, în cadrul combinatului chimic Rubejansk s-a preconizat sporirea capacităților de producție a coloranților de cadă. Pentru asigurarea aceluiași spor de producție printr-o instalație nouă construită pe un alt teren, s-ar cheltui 224 milioane ruble în loc de 132 milioane ruble, adică cu 92 milioane ruble mai mult.

La combinatul de sulf din Rozdolsk. s-a propus mărirea capacității de producție, în asemenea proporții încît acest fapt va permite să se renunțe la construcția în acest septenal a unui nou combinat de sulf și să se economisească peste 90 milioane de ruble.

Și în timp ce în coloanele Pravdei și a altor publicații sovietice apar zilnic noi și noi exemple de entuziasmul cu care muncitorii, tehnicienii și inginerii sovietici caută să găsească soluții cît mai economice pentru a spori capacitatea de producție peste cifrele de control ale planului septenal înainte de termenul fixat, în țările capitaliste producția fluctuează sub sau la nivelul atins în anii trecuți, fără nici o perspectivă de dezvoltare certă ; două lumi — două aspecte.

IMPORTANTE SUCCESE OBȚINUTE ÎN DEZVOLTAREA ECONOMIEI NAȚIONALE A REPUBLICII POPULARE CHINEZE

La 1 octombrie 1959 s-au împlinit zece ani de la instituirea puterii populare în China. În această perioadă, datorită eforturilor susținute ale poporului chinez și ajutorului multilateral al celorlante state socialiste, în frunte cu Uniunea Sovietică, în economia națională a Republicii Populare Chineze s-au obținut importante succese în toate domeniile construcției socialiste.

În cursul primului plan cincinal, care a început în anul 1953 și a fost depășit la sfîrșitul anului 1957, s-au înfăptuit schimbări uriașe în structura social-economică și în economia națională a țării.

Astfel, pînă la sfîrșitul primului cincinal, 98% din numărul total al gospodăriilor țărănești din China au intrat în cooperative agricole de producție, iar în ceea ce privește producția meșteșugărească, 90% din numărul total al meșteșugarilor au intrat în cooperative meșteșugărești.

Transformările socialiste ce au avut loc în anii primului plan cincinal au permis ca proporția economiei de stat să sporească în perioada 1952—1957 de la 19% la 33% din venitul național, aceea a economiei cooperatiste de la 1,5% la 56%, iar aceea a economiei mixte de stat-particulare de la 0,7 % la 8%. În același timp, proporția economiei individuale s-a redus de la 72% la 3%, iar aceea a economiei capitaliste de la 7% la mai puțin de 0,1%.

Investițiile totale în cursul primului plan cincinal au atins 55 000 milioane yunani. Din totalul investițiilor, 56% au fost alocate industriei, 8,2% agriculturii, silviculturii și construcțiilor hidrotehnice, 18,7% transportului, poștelor și telecomunicațiilor. Din totalul investițiilor 24% au reprezentat investiții social-culturale, restul de 76% fiind afectate construcțiilor cu caracter productiv.

Din investițiile totale acordate industriei, 83% au reprezentat investiții în industria grea și 13% în industria ușoară.

În cursul celor cinci ani au început lucrările de construcție la peste 10 000 de obiective industriale și miniere, din care 312 în domeniul siderurgiei, 599 în domeniul energiei electrice, 600 în domeniul extracției și prelucrării cărbunelui, 22 în industria petroliferă, 1 921 în prelucrarea metalelor, 637 în industria chimică, 132 în industria materialelor de construcție, 253 în industria hîrtiei, 613 în industria textilă și aproximativ 5 000 în industria alimentară și în alte domenii.

Printre cele 10 000 obiective industriale și miniere în curs de construcție, 221 de obiective sînt peste numărul fixat de plan.

În marea operă de construire a unei Chine noi, în afară de succesele dobîndite în dezvoltarea economiei naționale, lucrările de construcție din ultimii ani au ajuns de-a dreptul uimitoare, atît în ceea ce privește proporția lor, cît și cu privire la rapiditatea cu care sînt realizate. Se construiesc în diferite localități bazine uriașe de apă și bataje, atît pentru alimentarea de hidrocentrale, cît și pentru posibilitatea de a putea iriga suprafețe întinse de terenuri. Se fertilizează terenuri care nu au putut fi folosite pentru agricultură și se fac îngrădituri pe imense suprafețe.

De cîțiva ani, Pekinul, capitala Republicii Populare Chineze, este un vast șantier, în care se ridică bulevarde largi și străzi noi, pe de o parte și pe alta cu zeci și sute de clădiri mari, formînd la un loc un nou oraș: Pekinul modern, alături de Pekinul vechi, excelînd prin caracterul arhitectonic pur chinezesc.

În această uriașă operă de construire a Chinei zilelor noastre, sutele de milioane de brațe ale neobositului popor chinez se reunesc într-un singur efort, în vederea îmbunătățirii condițiilor de viață și pentru ridicarea nivelului de trai.

O dată cu intrarea în funcțiune a unui mare număr de întreprinderi noi construite sau lărgite în cursul primului plan cincinal, starea de înapoiere din punct de vedere industrial a Chinei vechi a început să se schimbe. Au fost înființate noi ramuri industriale ca fabricarea avioanelor, automobilelor, a mașinilor-unelte moderne, a utilajelor necesare industriei electrochimice, metalurgice și miniere etc.

De asemenea, în cursul primului plan cincinal s-a depus o intensă activitate de prospecțiuni geologice în vederea lărgirii bazei de materii prime, necesare industriei. Pînă la sfîrșitul anului 1957, au fost descoperite aproximativ 54 400 milioane t zăcăminte de cărbuni, 5 600 milioane t zăcăminte de minereu de fier, iar zăcămintele de petrol, de minereuri neferoase și de metale rare au fost mult sporite.

Valoarea totală a producției industriale în anul 1957 a depășit prevederile planului cu 21% și a fost cu 141% mai mare decît cea a anului 1952, ceea ce reprezintă un ritm mediu anual de creștere de 19,2%. Producția mijloacelor de producție a fost, în anul 1957, de 3,2 ori mai mare decît în anul 1952, ceea ce reprezintă un ritm mediu anual de creștere de 26%, iar producția bunurilor de consum a crescut în aceeași perioadă cu 89%, ritmul mediu anual de creștere fiind de 13,5%.

În perioada primului plan cincinal, numeroase produse industriale au fost fabricate pentru prima oară în China. Printre acestea sînt: oțel de construcție de calitate superioară, țevi pentru cazane, laminate grele, avioane, autocamioane, vase de pasageri și de mărfuri, instalații complete pentru hidrocentrale cu o capacitate de 15 000 kW, combine carbonifere, peste 200 de tipuri de mașini-unelte moderne, stații telefonice automate, instalații complete pentru fabrici textile, hîrtie și zahăr. În industria chimică au fost produse numeroase substanțe și articole noi, printre care menționăm fibre sintetice, antibiotice, reactivi etc.

Numărul cadrelor cu pregătire medie și superioară din industrie a sporit în cursul primului cincinal de trei ori, atingînd, în 1957, 175 000, iar numărul muncitorilor a crescut cu 66% în aceeași perioadă, atingînd 10 190 000. În cursul primului plan cincinal, productivitatea muncii a crescut cu 61%, iar prețul de cost a scăzut cu 29%.

Succese importante au fost obținute și în dezvoltarea agriculturii. Cantitatea totală de cereale în anul 1957 a fost de 185 milioane t, ceea ce reprezintă o creștere de 20% față de anul 1952, iar cea de bumbac 1,64 milioane t, cu 26% mai mult decît în 1952. Comparînd producția totală din cursul acestui cincinal, cu toate calamitățile naturale ce au trebuit înfruntate în unele regiuni, cu cea mai bună producție agricolă dintr-o perioadă echivalentă dinainte de eliberare (1932—1936), se constată un spor de 32% la cereale și de 12% la bumbac.

În anul 1957 numărul gospodăriilor agricole de stat a atins cifra de 710, cu un număr de tractoare convenționale de 10 177 bucăți.

În paralel a fost sporit șeptelul, s-au mărit suprafețele împădurite, s-a dezvoltat pescuitul maritim și s-au extins suprafețele irigate.

O importantă dezvoltare în cursul primului cincinal a cunoscut-o și sectorul de transporturi și telecomunicații. Lungimea totală a căilor ferate a sporit în această perioadă cu 22%, s-au completat și îmbunătățit utilajele existente și s-a mărit simțitor capacitatea de transport. S-a dublat lungimea șoselelor, dintre care unele au fost construite la mari altitudini și cu dificultăți tehnice considerabile. S-a dublat lungimea liniilor aeriene și a crescut cu 52% lungimea căilor navigabile din interiorul țării. Cantitatea de mărfuri transportate a sporit în anul 1957 cu 144% față de anul 1952.

Pe tărîm social-cultural, s-au obținut, de asemenea, realizări importante. La sfîrșitul anului 1957, numărul total al muncitorilor și funcționarilor a fost 24 510 000, majoritatea șomerilor din vechea Chină fiind încadrați în muncă. Salariul mediu al muncitorilor și funcționarilor a crescut cu 42,8%, față de 1952, iar suprafața de locuințe construite pentru muncitori și funcționari a fost de 95 540 000 m². Veniturile țăranilor în anul 1957 au sporit aproximativ cu 30% față de anul 1952.

Învățămîntul a luat o mare dezvoltare. În decurs de cinci ani, numărul elevilor înscriși în școli secundare de specialitate a fost 1 120 000, iar cel al studenților înscriși în

institutele de învățămînt superior 560 000. În cursul cincinalului s-au înscris 8 750 000 elevi în școli medii și 88 000 000 elevi în școli primare.

Numărul institutelor de cercetări științifice a depășit în anul 1957 cifra de 500, iar cel al cercetătorilor, cifra de 20 000, adică de trei ori mai mare decît în anul 1952.

Succese importante au fost obținute și în domeniul ocrotirii sănătății. În anul 1957, numărul paturilor din spitale a sporit cu 73% față de 1952, iar numărul medicilor care practică medicina tradițională și modernă a fost 550 000.

*

Anul 1958, primul an al celui de-al doilea plan cincinal al R.P. Chineze a fost anul marelui salt în agricultură și în industria Chinei. În acest an, producția globală industrială și agricolă a crescut cu 65% în comparație cu anul 1957.

CREȘTEREA PRODUCȚIEI A 32 PRODUSE PRINCIPALE INDUSTRIALE ÎN PERIOADA PRIMULUI PLAN CINCINAL ȘI ÎN ANUL 1958

Produse industriale	1952	1957	Spor în 1957 față de 1952, %	1958	Spor în 1958 față de 1957, %
Oțel, milioane t	1,35	5,35	296	11,08	107
Fontă, milioane t	1,93	5,94	208	13,69	131
Energie electrică, milioane kWh	7 260	19 300	166	27 500	42
Cărbune, milioane t	66,49	130	96	270	108
Țiței, milioane t	0,435	1,46	235	2,26	55
Ciment, milioane t	2,86	6,86	140	9,30	36
Cherestea, milioane m³	11,2	27,87	149	35	26
Acid sulfuric, mii t	190	632	233	740	17
Sodă calcinată, mii t	192	506	164	640	26
Sodă caustică, mii t	79	198	150	270	36
Îngrășăminte chimice (exclusiv azotatul de amoniu), mii t	181	631	249	811	29
Antibiotice, t	—	34,6	—	145	319
Utilaj electric, mii kW	—	198	—	800	304
Masini-unelte (exclusiv cele simple), mii unități	13,7	28	104	50	79
Locomotive, unități	20	167	735	350	110
Vagoane marfă, unități	5 792	7 300	26	11 000	51
Automobile, unități	—	7 500	—	16 000	113
Vase civile, mii t	16	45	338	90	67
Tractoare, unități	—	—	—	957	—
Combine, unități	—	124	—	545	340
Batoze mecanice, unități	—	—	—	740	—
Motoare, mii CP	27,6	609	2200	2000	190
Masini de filat, mii fuse	—	484	—	1 000	107
Utilaj pentru fabricarea hîrtiei, mii t	—	7	—	15	114
Utilaj pentru fabricarea de zahăr, mii t	—	9	—	15	67
Fire bumbac, milioane baloturi	3,62	4,65	28	6,1	31
Țesături bumbac, milioane m	3 850	5 050	32	5 700	13
Hîrtie, mii t	540	1 220	126	1 630	34
Ulei comestibil, mii t	980	1 100	12	1 250	14
Zahăr, mii t	451	864	92	900	4
Sare mii t	4,945	8,277	67	10,4	26
Țigări, milioane lăzi	2,650	4,460	68	4,75	7

Producția de oțel, fontă, cărbune, cereale, bumbac și alte produse industriale și agricole a înregistrat o creștere de aproape două ori mai mare decît în 1957.

Creșterea producției mijloacelor de producție a fost în 1958, în comparație cu anul 1957, de 103%, iar cea a bunurilor de consum de 34%.

În anul 1958 au fost înființate în numeroase județe ale țării, foarte multe întreprinderi de proporții mici și mijlocii, care funcționează prin aplicarea metodelor locale, sau prin îmbinarea acestora cu metodele moderne. Astfel de întreprinderi de proporții mici sînt: topitorii de fontă, mine de cărbuni, rafinării de petrol, uzine electrice, fabrici de ciment, fabrici de îngrășăminte chimice, fabrici de confecționat și reparat unelte agricole, fabrici de produse alimentare și altele, care construite în timp scurt și cu mijloace locale au fost puse în funcțiune și au început să-și aducă aportul lor în producția industrială și agricolă a țării.

În anul 1958 s-au produs în R.P. Chineză, pentru prima dată, numeroase oțeluri speciale, laminoare de dimensiuni mari, generatoare de energie electrică de 25 000 kW, vase de 5 000 t, rășini de siliconi etc.

Investițiile din anul 1958 au depășit prin amploarea lor orice an precedent, ele reprezentînd jumătate din totalul investițiilor făcute în întreaga perioadă a primului plan cincinal.

Din totalul investițiilor pe anul 1958, 65% au fost destinate industriei, 10% agriculturii și silviculturii, 13% transporturilor și telecomunicațiilor și 12% pentru alte obiective.

În anul 1958 a început construcția a peste 1 000 mari obiective industriale și miniere, dintre care, circa 700 au fost complet sau parțial terminate și au și intrat în funcțiune. Dintre acestea, 45 obiective principale au fost construite cu ajutorul Uniunii Sovietice. În exploatarea geologică, anul 1958 a dus la descoperirea a peste 160 000 de zăcăminte de minereuri noi.

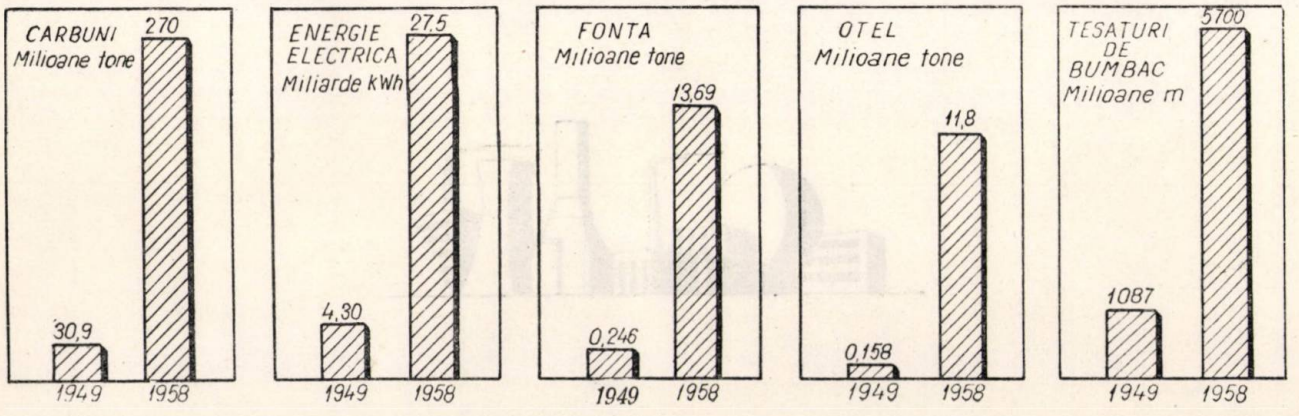
Cantitatea principalelor rezerve minerale, evaluate în anul 1958, reprezintă o creștere de 60% față de cea cunoscută în anul 1957 pentru cărbuni, iar rezervele de cupru, fier și aluminiu au sporit, de asemenea, simțitor.

În ceea ce privește producția agricolă, anul 1958 a reprezentat un an record. Producția de cereale a ajuns la 375 milioane t, iar cea de bumbac la 3,319 milioane t. Aceasta a fost posibil prin sporirea considerabilă a producției la hectar și prin extinderea suprafețelor cultivate. Numai prin lucrările de irigație efectuate pe timp de un an, care au implicat deplasarea de 50 800 milioane m³ piatră și terasament, au fost salvate de la secetă 32 milioane ha.

Șeptelul a sporit, de asemenea, în anul 1958. La sfîrșitul acestui an, numărul animalelor mari a fost de 85 060 000 capete, iar cel al animalelor domestice mici, 288 860 000 capete, din care 180 milioane porcine și 108 860 000 oi și capre.

În domeniul transporturilor și telecomunicațiilor s-au obținut în cursul anului trecut importante realizări. În anul 1958 s-au construit de două ori mai multe căi ferate decît în 1957, 150 000 km șosele, s-au lărgit rețelele de navigație fluvială și aeriană.

Numărul total al salariaților a atins peste 32 milioane oameni, adică cu 8 milioane mai mult decît în 1957, șomajul existent de la vechea societate fiind complet lichidat. Pe de altă parte, o dată cu înființarea în întreaga țară a comunelor populare, munca casnică a devenit socială și milioane de femei s-au încadrat în munca de producție.



Şcolile elementare au fost frecventate în anul 1958 de 86 milioane de elevi, institutele de învăţămînt superior de 660 000 studenţi, iar şcolile medii de 12 milioane de elevi.

Dezvoltarea activităţii de cercetare ştiinţifică, începută în primii ani după instaurarea Republicii Populare Chineze, a luat un nou avînt în anul 1958. În circa jumătate din numărul judeţelor ţării s-au înfiinţat institute de cercetări ştiinţifice de diferite grade. China a construit un reactor atomic experimental cu apă grea şi cu ciclotron. Uzinele şi fabricile au fost dotate cu biblioteci cuprinzătoare, oferind tehnicienilor posibilitatea de documentare tehnică în vederea îmbunătăţirii proceselor de fabricaţie şi a calităţii produselor.

Institutele de cercetări din marile oraşe îmbrăţişează toate domeniile şi problemele care interesează industrializarea R.P. Chineze. La Pekin a intrat în funcţiune, în anul 1958, noul institut de cercetări, central, pentru industria chimică, construit şi utilat după cele mai moderne cerinţe din punct de vedere ştiinţific şi tehnic.

În prezent, în Republica Populară Chineză funcţionează primul reactor atomic experimental şi un ciclotron, trecîndu-se la producerea de izotopi necesari cercetării în acest domeniu.

Pe linia ocrotirii sănătăţii publice s-au realizat noi progrese. S-au lichidat bolile care au bîntuit ani de-a rîndul în regiunile de nord ale fluviului Ian-tze, precum şi în alte regiuni. Numărul paturilor de spital a atins în 1958 cifra de 440 000, ceea ce reprezintă o creştere de 20% faţă de anul 1957.

*

Plenara Comitetului Central al Partidului Comunist Chinez, care s-a întrunit în luna noiembrie 1958, a prezentat patru indici principali pentru anul 1959 : 18 milioane t de oţel, 380 milioane t cărbuni, 1 050 000 milioane ţini de cereale şi 100 milioane dani de bumbac. Pe baza acestor indici, Plenara Comitetului Central al Partidului Comunist Chinez a adoptat la începutul lunii aprilie a acestui an, proiectul de plan pe 1959, pentru dezvoltarea economiei naţionale.

Conform proiectului, producţia industrială şi agricolă va spori valoric în acest an, cu 40% faţă de anul 1958. La 17 din principalele produse indu triale, producţia va spori cu peste 50%. Acestea sînt : fonta, ţiţeiul, acidul sulfuric, îngrăşămintele chimice, antibioticele, utilajul energetic, locomotivele şi vapoarele, combinele, batozele, motoarele, maşinile de filat bumbac, utilajul pentru fabricarea hîrtiei şi utilajul pentru fabricarea zahărului. Pentru celelalte produse industriale principale, producţia va spori în anul acesta în medie cu peste 30% faţă de anul trecut.

În ceea ce priveşte producţia agricolă, aceasta va spori cu peste 40% la cereale, bumbac, iută, cînepă, trestie şi sfeclă de zahăr, arahide şi rapiţă.

Investiţiile totale vor spori cu 26% faţă de anul trecut, iar numărul obiectivelor aflate în construcţie, în anul acesta, este de 1 092, din care :

51 întreprinderi siderurgice ;
33 întreprinderi de metale neferoase ;
154 uzine constructoare de maşini ;
184 centrale electrice ;
83 mine de cărbuni ;
19 întreprinderi pentru exploatarea petrolului şi rafinării ;
53 uzine chimice ;
105 întreprinderi pentru materiale de construcţie şi prelucrarea lemnului ;
161 întreprinderi ale industriei uşoare.

Volumul transporturilor va spori cu 36% faţă de anul 1958. Creşterea producţiei industriale şi agricole pe anul 1959 este mai mare în valoare absolută, decît cea realizată în anul 1958, faţă de 1957.

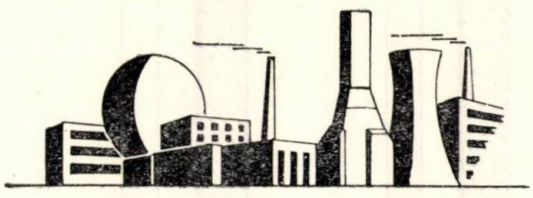
O dată cu intrarea în funcţiune a unui mare număr de întreprinderi noi construite, cît şi prin aducerea întreprinderilor vechi la o tehnicitate corespunzătoare nivelului actual, „starea de înapoiere" din punct de vedere industrial a Chinei vechi a devenit un lucru de domeniul trecutului. Astăzi industrializarea Chinei noi se apropie cu paşi repezi, tot mai mult, de stadiul ţărilor industrializate, aplicîndu-se metode şi procedee moderne de cea mai înaltă tehnicitate.

Industria chimică se dezvoltă într-un ritm accelerat. Producţia de îngrăşăminte este în continuă creştere. Masele plastice acoperă din ce în ce mai mult necesităţile şi, în deosebi, cele cerute de efortul de industrializare. Din răşini sintetice se fabrică o diversitate de piese şi utilaje necesare în diferitele industrii chimice, geamuri mari din sticlă „plexi" pentru industria aeronautică etc.

Industria chimico-farmaceutică produce într-un ritm tot mai impetuos medicamente şi antibiotice. Fabrica de penicilină din San-Hai a fost realizată cu utilaje şi aparatură fabricate integral în R.P. Chineză, inclusiv instalaţiile de măsură, control şi automatizare.

În R.P. Chineză se fabrică, de asemenea, aproape întregul aparataj modern de laborator necesar utilării laboratoarelor din producţie şi a celor din institutele de cercetări.

Această creştere va aduce întregului popor chinez o îmbunătăţire a nivelului de trai, o întărire a economiei naţionale a Republicii Populare Chineze, un nou avînt în construirea socialismului.



ACTIVAREA FOSFORIȚILOR NATURALI CU DOZE MICI DE H_3PO_4, HNO_3 ȘI HCl

Lefordtivo J 10498/67

Ing. I. Dincu
Cand. în științe agricole

Atît în țara noastră, cît și în alte țări, superfosfatul este considerat un îngrășământ de bază pentru producerea căruia se cheltuiesc cantități însemnate de H_2SO_4, solicitat de multe ramuri ale industriei (în ultima vreme în prelucrarea minereurilor de uraniu).

Calculele preliminare au arătat că mai mult de 70% din producția de acid sulfuric este folosit numai în procesul tehnologic al îngrășămintelor fosfatice.

Articolul de față are drept scop de a prezenta posibilitatea folosirii de către plantă a fosforului din fosforiți naturali activizați (parțial descompuși) cu doze mici de acid fosforic, azotic și clorhidric.

Obținerea superfosfatului simplu necesită cantități însemnate de H_2SO_4 deficitar. Cantități însemnate de acid se cheltuiesc, de asemenea, și în cazul preparării superfosfatului dublu. Pe de altă parte, trebuie menționat că fosfații ușor solubili încorporați în sol trec din nou în forme greu accesibile plantelor. Pe solurile saturate cu baze, aceștia se retrogradează în fosfat tricalcic cu o solubilitate redusă, iar pe solurile acide, în fosfat de fier și aluminiu.

În afară de aceasta, fosfații ușor solubili sînt absorbiți de coloizii solului și în această formă gradul de solubilitate a fosforului pentru plantă, de asemenea, se diminuează.

Solubilitatea fosfaților ușor accesibili pentru plantă este micșorată și ca urmare a imobilizării fosforului prin activitatea microorganismelor din sol.

Aplicarea făinii de fosforit ca îngrășământ fosfatic, fără o activizare prealabilă a acesteia, nu dă rezultate pozitive în toate condițiile de climă și sol.

Toate aceste considerente au îndreptat atenția multor cercetători din domeniul agrochimiei, ca: Perițurin, Butchevici, Rozanov, Kloke și alții, pentru găsirea posibilității de îngrășarea plantei și nu a solului cu elementul fosfor.

Se poate presupune că mărirea gradului de accesibilitate a fosforului din făina de fosforit pentru plantă este posibilă prin prelucrarea făinei de fosforit cu cantități mici de acizi minerali (în afara celui sulfuric). În urma acestei prelucrări se pot obține forme noi de îngrășământ, a căror eficacitate nu este mai mică decît a superfosfatului obișnuit, iar aplicarea acestora nu va fi limitată de condițiile de sol și plantă.

În afară de acidul azotic, clorhidric și alți reactivi chimici utilizați în procesul de obținere a produșilor de solubilizare parțială a fosfaților greu solubili din fosforit, folosirea în același scop a acidului fosforic prezintă un deosebit interes.

În cazul acidului fosforic, operația de prelucrare a fosforitului natural îmbracă două aspecte: acțiunea de reactiv chimic în procesul de solubilizare incompletă a fosfaților greu solubili și acțiunea de îmbogățire a noului îngrășământ obținut, cu fosfor direct accesibil plantei, pe seama reactivului chimic utilizat.

Pentru elucidarea dublului rol pe care-l joacă H_3PO_4, în acest caz, am folosit în cercetările noastre metoda izotopilor radicactivi. Aceasta ne-a permis determinarea separată a fosforului pătruns în metabolismul plantei, pe de o parte din H_3PO_4 ca activator, iar pe de altă parte fosforul pe care-l folosește planta ca urmare a activizării fosforitului.

Acțiunea fosfaților cu diferite grade de solubilitate asupra plantei a fost stabilită în funcție de conținutul total de fosfor din plantă și a sporului de recoltă obținut.

În afară de conținutul total de fosfor, s-a mai determinat periodic și cantitatea de fosfor marcat, în funcție de radioactivitatea înregistrată în plantă.

În condițiile laboratorului au fost pregătiți produșii de solubilizare incompletă a fosforitului, prin prelucrarea acestuia cu doze de H_3PO_4, HNO_3 și HCl.

În cazul prelucrării fosforitului cu acid fosforic, îngrășământul a avut în conținutul său fosfor radioactiv (P^{32}). În procesul de activizare a fosforitului cu acid azotic, dar mai cu seamă cu acid clorhidric, rezultă săruri de calciu cu o higroscopicitate mare, fapt care înrăutățește calitatea îngrășămintelor obținute. Folosirea acidului fosforic în același scop înlătură acest neajuns, indiferent de cantitatea reactivului cu care se lucrează.

Făina de fosforit activizată a fost experimentată ca îngrășământ, în condițiile casei de vegetație. Dozele cu care s-a prelucrat fosforitul au fost de: 3,8%, 7,6% și 15,2% acid fosforic. În cazul acidului azotic și clorhidric, dozele au fost echivalente cu cele ale H_3PO_4 luîndu-se în calcul numai doi ioni de H^+ din molecula acidului fosforic.

Pentru experiențe s-a folosit cernoziomul din zona Kamenoistepi Institutul Dokuceaev și podzolul regiunii Moscova, pe care nu se aplicase îngrășăminte fosfatice în ultimii cinci ani.

Experiențele au fost conduse după următoarea schemă:

1. Martor (fond NK).
2. NK, făina de fosforit, 0,3 și 0,6 g P_2O_5 la vasul de vegetație (8 kg sol.).

3. NK, fosfat solubil 0,3 şi 0,6 g P_2O_5 la vasul de vegetaţie (8 kg sol).

4. NK, fosforit activat (I*) 0,3 şi 0,6 g P_2O_5 la vasul de vegetaţie.

5. NK, fosforit activat (II*) 0,3 şi 0,6 g P_2O_5 la vasul de vegetaţie.

6. NK, fosforit activat (III*) 0,3 şi 0,6 g P_2O_5 la vasul de vegetaţie.

Experienţele de laborator şi casa de vegetaţie au avut scopul de a pune în evidenţă acţiunea diferiţilor acizi în procesul de solubilizare a fosforiţilor, precum şi a gradului folosirii de către plantă a fosforului din noile forme de îngrăşămînt obţinute şi, de asemenea, de a stabili cantităţile de acizi în procesul tehnologic al obţinerii compuşilor de solubilizare incompletă a fosforitului.

În graficul 1 sînt reprezentate rezultatele experienţei pe cernoziom, în care s-a folosit ca îngrăşămînt fosforitul activat cu acid fosforic. Din aceste date se vede că plantele variantei în care s-a administrat făină de fosforit

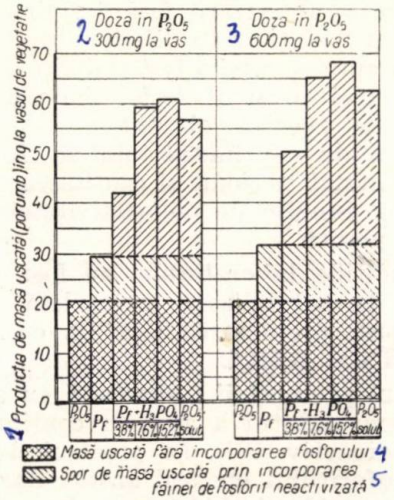


Fig. 1. Sporul de recoltă obţinut de la fosforitul natural şi cel activizat cu H_3PO_4 în condiţiile culturii pe cernoziom.

neprelucrată s-au dezvoltat simţitor mai slab decît variantele experienţei care au primit ca îngrăşămînt făina de fosforit prelucrată cu diferite doze de acid fosforic.

Mărirea eficacităţii fosforitului o dată cu mărirea dozei de acid se poate vedea atît în cazul dozei de 300 mg P_2O_5 cît şi în cazul dozei de 600 mg P_2O_5 la vasul de vegetaţie.

Sporul de recoltă în cazul cîtorva variante ale experienţei se măreşte simţitor, în comparaţie cu varianta fosforitului neprelucrat, ca rezultat al activizării acestuia cu acid fosforic. Este demn de remarcat că în variantele care au primit produşi de solubilizare incompletă, obţinuţi prin dozele de: 7,6% şi 15,2% H_3PO_4, plantele s-au dezvoltat mai bine decît cele din variantele în care s-au experimentat fosfaţii uşor solubili (fig. 1, doza 600 mg P_2O_5).

Din datele prezentate în graficul 2, se poate vedea că în urma prelucrării fosforitului cu acid azotic, producţia de porumb a fost simţitor mai mare în comparaţie cu variantele experienţei care au primit fosforit neprelucrat.

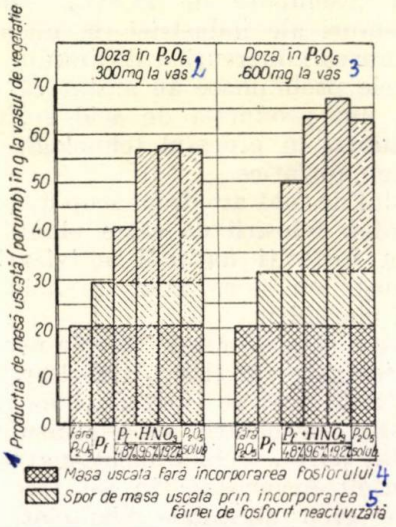


Fig. 2. Sporul de recoltă obţinut de la fosforitul natural şi cel activizat cu HNO_3 în condiţiile culturii pe cernoziom.

Doza de acid azotic de 9,6% a fost suficientă pentru a da rezultate egale cu cele ale fosfatului uşor solubil. Mărirea dozei de acid azotic

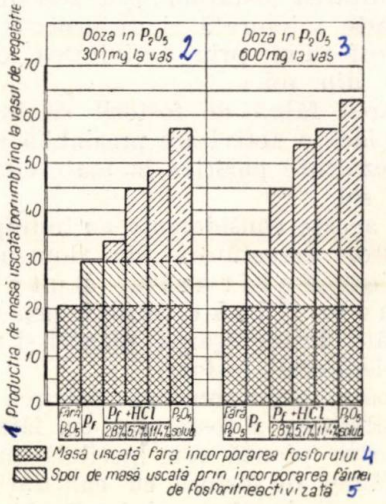


Fig. 3. Sporul de recoltă obţinut de la fosforitul natural şi cel activizat cu HCl în condiţiile culturii pe cernoziom.

folosită în procesul obţinerii produşilor de solubilizare parţială a fosforitului, pînă la 19,2%, nu mai măreşte corespunzător eficacitatea acestuia.

Situaţii asemănătoare s-au obţinut şi în cazul aplicării acidului clorhidric în acest scop (graficul 3).

I*) 3,8% H_3PO_4; 4,8% HNO_3 şi 2,8% HCl.
II*) 7,6% H_3PO_4; 9,6% HNO_3 şi 5,7% HCl.
III*) 15,2% H_3PO_4; 19,2% HNO_3 şi 11, 4% HCl.

Din datele graficelor 1, 2 și 3 se poate desprinde că dintre toți acești acizi (H_3PO_4, HNO_3 și HCl) folosiți în scopul solubilizării parțiale a fosforitului, luați în cantități echivalente, s-au obținut cele mai bune rezultate cu

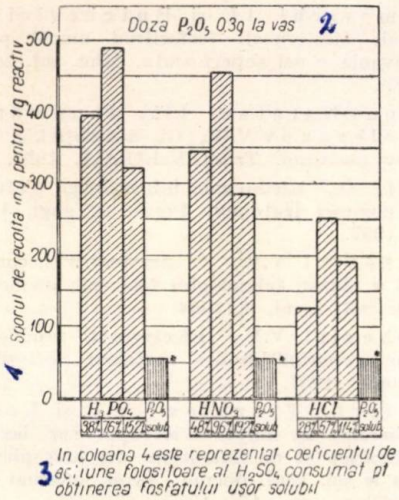


Fig. 4. Coeficientul de acțiuni folositoare al reactivilor H_3PO_4, HNO_3 și HCl.

acidul fosforic. Eficacitatea produșilor obținuți prin prelucrarea cu acid clorhidric a fost mai mică. Formele de îngrășământ obținute prin utilizarea acidului azotic se apropie de acțiunea acidului fosforic.

Pentru explicarea interdependenței între dozele reactivilor chimici și eficacitatea produșilor de solubilizare parțială obținuți, prezentăm rezultatele experiențelor făcute de noi pe cernoziom (graficul 4).

Acest grafic include sporul de recoltă calculat pe unitatea de reactiv chimic folosit în procesul de prelucrare a fosforitului natural. Pentru varianta cu fosfat ușor solubil, s-a luat în calcul cantitatea de H_2SO_4 care s-ar fi folosit pentru solubilizarea totală a fosfaților din fosforiți.

Așa cum se poate vedea, coeficientul de acțiune folositoare a reactivilor chimici se mărește simțitor începînd de la doza cea mai mică pînă la cea mijlocie. Mărirea cantității de acid la cea de-a treia doză, a dat un spor de recoltă (așa cum se poate vedea în graficele 1, 2 și 3), însă acest spor este insuficient pentru a menține coeficientul de acțiune folositoare a reacțiilor la aceeași valoare, ca în cazul dozei de 7,6% acid fosforic. Situații asemănătoare s-au constatat de asemenea, în cazul celorlalți reactivi chimici.

Coeficientul acțiunii folositoare a acizilor se reliefează îndeosebi dacă comparăm sporurile de recoltă obținute la variantele care au primit produși de solubilizare incompletă, cu cele care au primit ca îngrășământ fosfați ușor solubili. Așa cum s-a mai arătat, coeficientul de acțiune folositoare în cazul fosfatului ușor solubil s-a calculat pentru cantitatea de acid sulfuric necesară solubilizării complete a fosforitului (superfosfat).

Experiențele noastre au arătat că, coeficientul de acțiune folositoare a reactivului chimic utilizat în obținerea formelor de fosfat parțial solubilizat, întrece de cîteva ori pe cel al formelor complet solubilizate.

Din datele noastre, se poate vedea că doza optimă pentru solubilizarea parțială a fosfatului este în jur de 7—8% (pentru acidul fosforic). În acest caz, coeficientul de acțiune folositoare al reactivilor chimici depășește de 5—8 ori pe cel al fosfatului solubil (coloanele 4, din graficul 4). În ceea ce privește eficacitatea acizilor, tot din același grafic se poate vedea că au următoarea ordine:

$$H_3PO_4 > HNO_3 > HCl.$$

Folosirea H_3PO_4 marcat în scopul solubilizării incomplete a fosforitului prezintă interes prin aceea că ne dă posibilitatea să stabilim măsura în care planta folosește fosforul din acidul fosforic utilizat în acest scop și care este cantitatea de fosfor pe care planta o folosește în urma procesului de activizare a fosforitului.

Din datele prezentate în tabela 1 se desprinde că plantele folosesc nu numai fosforul provenit din reactivul chimic (H_3PO_4), dar în cea mai mare măsură folosesc fosforul din fosforitul activizat.

Tabela 1

FOLOSIREA FOSFORULUI DE CĂTRE PORUMB DIN FOSFORITUL ACTIVIZAT ȘI DIN H_3PO_4 FOLOSIT CA REACTIV. EXPERIENȚA CU CERNOZIOM (DOZA 300 mg P_2O_5 LA VASUL DE VEGETAȚIE)

Variantele experienței	Doza de acid folosită la 100 g fosforit	Cantitatea de P_2O_5 marcat, mg	IV Cantitatea de P_2O_5 utilizat de porumb la vasul de vegetație, în mg					
			Fosfor total	Cantitatea de P_2O_5 utilizat de plantă din fosfat (P_2O_5 din sol)	Mărirea cantității de P_2O_5 folosit de plantă în urma activizării fosforitului (P_2O_5 din fosforit)	Cantitatea de P_2O_5 folosită de plantă din reactiv (P marcat)	Cantitatea de P_2O_5 folosită de plantă din fosforitul activizat	Mărirea cantității de P_2O_5 ca efect al activizării fosforitului
I.	II	III	V	VI	VII	VIII	IX	X
1. Fără P_2O_5	—	—	31,0	—	—	—	—	—
2. Fosforit	—	—	62,0	31,0	—	—	—	—
3. Fosforit + H_3PO_4	3,8	32,0	111,1	80,1	49,1	5,9	74,2	43,2
4. Fosforit + H_3PO_4	7,6	60,8	130,5	99,5	68,5	14,9	84,6	53,6
5. Fosforit + H_3PO_4	15,2	97,0	132,5	101,5	71,5	17,7	83,9	53,9

Din datele tabelei 1 se poate vedea că o dată cu mărirea dozei de acid de la 3,8 pînă la 7,6 g/100 g fosforit, cantitatea de fosfor radioactiv se mărește de două ori.

Mărirea dozei pînă la 15,2 g nu atrage mărirea cantității de fosfor radioactiv din plantă decît într-o măsură neînsemnată. Aceasta dovedește că există o limită a cantității de acid folosit în scopul activizării fosforitului peste care costul reactivului chimic devine neeconomic.

Din indicațiile experiențelor făcute cu plante și ale analizelor de laborator se desprinde că nu este fundamentat consumul dozelor mari de acizi minerali, în scopul obținerii îngrășămintelor fosfatice, pentru considerentul că acțiunea pozitivă a acestora se transformă — în condițiile de sol — într-o acțiune diametral opusă celei dorite de noi, ca urmare a proceselor biochimice de fixare și retrogradare a fosforului solubil în forme greu accesibile sau inaccesibile plantei.

Pe baza datelor experimentale și a analizelor de laborator obținute de noi, se pot trage următoarele concluzii:

— folosirea metodei de obținere a produșilor de solubilizarea parțială a fosforiților mărește eficacitatea acestor îngrășăminte, indiferent de condițiile de climă și sol; de asemenea, măresc coeficientul de acțiune folositoare pe unitatea de acid utilizată în acest scop;

— costul pe unitatea de reactiv chimic folosit în procesul de prelucrare a făinei de fosforit, în scopul măririi eficacității acesteia, este incomparabil mai mic decît al unității de acid sulfuric folosit în procesul obținerii fosfaților ușor solubili (superfosfat).

BIBLIOGRAFIE

1. Aleamovschi I.I. și Butchevici V.V., Povîșenie efectivnosti fosforitnoi muchi puteom primeșivania c nei superfosfata. Mim. soț. zeml. nr. 5, 1938.
2. Antipov-Karataei I.H., Ponomareva A.P. și Solevanov V.G., Ob adsorbții kalia i fosfornîx ionov pocivami. Trudi V.I.U.A.A. 1935.
3. Bidalf O., Isledovanie mineralnogo piatnia rastenii pri pomoșci izotopov. Perev. s. angl. Izd. inostr. lit. 1957.
4. Butchevici V.V., C presmotru necotorîh polojenii v oblasti tehnologhii fosforniîh udobrenii. Jurn. Him. Soț. Zeml. 6, 1954.
5. Butchevici V.V., Efectivnosti productiv nepolnogo azotnochilslotnogo razlojenia fosforitov (otciotrucopis) 1957.
6. Barbier C., Tyszkiewicz E. și Lesaint C., Recherches au moyen d'isotopes sur les équilibres de fixation et de liberation des ions phosphoriques dans le sol. Bull. docum. Assoc. internat. fabricants superphos., nr. 17, 1955.
7. Bould C., Nocholas D.L.D. și Thomas W.D E., Radiations effects in plant nutrition experiments with phosphorus, Nature, 32, 167, nr. 4329, 1951, p. 140—143.
8. Klecikovschi V.M., O primenenii izotopov i iadernîh izbucenii va agrohimiceschih issledovaniah. Isvestia Timireazevscoi s/h academii nr. 3, 1957.
9. Klecikovschi V.M., Mecinîe atomî v izucenii sposobov vnesenii udobrenii. Sb. Mirnoe ispolzovnaie atomnoi energhii. Materiali mejdunarodnoi conferenții v Jeneve, t. 12 avgust 1955, Selhozghiz, 1958.
10. Kloke A., Die Wirkung von Phosphoritdünger (Rohphosphat) unter Teilnahme von radioaktiven H_3PO_4 Startprodukt). Landwirtschaftliche Forschung, 1954.

CONSIDERAȚII ASUPRA EXTRACTULUI DE STEJAR OBȚINUT LA FABRICA DE EXTRACTE TANANTE „ARGEȘUL"

Prof. Gh. Alexa, șef de lucrări Gh. Chiriță și cercetător principal Aglaia Chiriță.
Catedra de tehnologia pielor, blănurilor și extractelor tanante, Institutul Politehnic Iași

Pentru utilizarea cît mai economică a materialelor tanante, în vederea obținerii extractelor de bună calitate, s-au făcut în decursul timpului o serie întreagă de cercetări pentru înlocuirea extracției cu apă prin extracția chimică, care, în general, duc la majorarea conținutului de tanin în extras.

Substanțele chimice adăugate în bateria de difuzie în timpul extracției care dau rezultatele cele mai bune sînt sulfitul de sodiu și bisulfitul de sodiu. Extracția sulfitică se pretează, în special, în cazul prelucrării materialelor tanante de natură pirocatehinică, în care caz, sulfitul de sodiu solubilizează flovafenele, particule aglomerate de tanin ce se găsesc în materialele tanante și se datoresc unor procese oxidative de natură enzimatică.

Deși o serie de studii apărute în ultimii ani sînt împotriva extracției sulfitice [1], totuși, în momentul de față, părerile sînt împărțite. Problema extracției sulfitice constituie o preocupare actuală a catedrei noastre și, în urma cercetărilor ce se efectuează, ne vom forma o părere proprie în această direcție.

A. N. Mihailov [2] și A. N. Eakadin [3] sînt de părere că extracția sulfitică este favorabilă, mărind procentul de tanin extras, nu numai în cazul taninurilor pirocatehinice, ci și în cazul taninului din lemn de stejar.

Printre măsurile luate de colectivul fabricii de extracte tanante „Argeșul", în vederea îmbunătățirii calității extractului de lemn de stejar pe care-l produce, a fost și introducerea extracției sulfitice. Astfel, adăugînd în difu-

zorul 4 al bateriei de difuzie 0,2% sulfit de sodiu, raportat la materialul tanant, au obținut cu 10—12% mai mult tanin, față de extracția numai cu apă [4] și totodată o îmbunătățire a cifrei de raport a extractului de lemn de stejar.

În vederea stabilirii calităților chimico-tehnologice ale extractului de lemn de stejar indigen, obținut prin extracție simplă și prin extracție sulfitică, un colectiv al catedrei noastre a studiat, din punct de vedere chimic și tehnologic, aceste extracte, în comparație cu extracția din lemn de stejar sovietic și iugoslav. S-a ajuns la concluzia că extractul de lemn de stejar indigen este inferior extractului sovietic și iugoslav. Extractul de lemn de stejar indigen, obținut prin extracție sulfitică are o cifră de raport mai bună, puterea de pătrundere ceva mai mare, iar la proba de sedimentare, în cazul extracției sulfitice, s-a obținut un depozit mai mic. Extractele studiate au fost luate din producția fabricii „Argeșul" în octombrie 1957. Pentru a se ajunge la rezultate mai concludente s-a studiat în laborator o nouă probă medie de extract de lemn de stejar, obținut prin extracție sulfitică, în perioada 18 octombrie—22 decembrie 1958. În cele ce urmează sînt date rezultatele obținute, în comparație cu extractul căpătat prin extracție cu apă simplă în anul 1957 și cu extractul de stejar obținut prin extracție sulfitică în octombrie în 1957.

S-a studiat definirea extractelor, viteza de difuzie a acestora în piele, puterea de fixare și puterea de legare a extractelor tanante, precipitarea fracționată cu clorură de sodiu, floculare cu acizi minerali în intervalul de pH = 7 pînă la pH = 1, proba de sedimentare în prezența și în absența gelatinei.

Definirea extractelor de stejar

Analiza tehnică a extractelor studiate s-a făcut prin metoda agitării, respectîndu-se normele internaționale de analiză [6].

S-a folosit pudră de piele slab cromată, fabricată de Deutsches Lederinstitut Freiberg. Rezultatele analitice sînt redate în tabela 1.

Din datele prezentate în această tabelă se observă că extractele obținute prin extracția sulfitică au o cifră de raport mai bună față de extractul obținut prin extracția cu apă simplă. Totuși, aceste cifre de raport sînt mici. Cantitatea de netaninuri este mare în raport cu cantitatea de tanin. Un extract de stejar de bună calitate poate avea o cifră de raport de 68—71% [7].

Tabela 1

DEFINIREA EXTRACTELOR

Date analitice, %	Extract de stejar obținut prin extracție cu apă	Extract de stejar obținut prin extracție sulfitică, octombrie 1957	Extract de stejar obținut prin extracție sulfitică, octombrie-decembrie 1958
Umiditatea	13,00	13,00	13,00
Reziduul total	87,00	87,00	87,00
Solubile totale	83,94	86,11	85,31
Tanin	44,14	48,11	47,94
Netaninuri	39,80	38,00	37,37
Insolubile	3,06	0,89	1,69
Cifra de raport	52,58	55,87	56,03
pH-ul	4,2—4,3	4,4—4,5	4,4

Este știut însă faptul că extractele tanante din Europa Centrală sînt, în general, mediocre din punct de vedere calitativ. Totuși, extractul de lemn de stejar iugoslav are o cifră de puritate de circa 70%, ceea ce dovedește că trebuie luate măsuri pentru îmbunătățirea calității extractului de stejar indigen.

Din tabela 1 se constată că procentul de tanin a crescut în urma extracției sulfitice. Netaninurile, după cum era și de așteptat, au rămas în cantitate destul de mare. Pentru ca aceste netaninuri să scadă și, ca atare, să se amelioreze cifra de raport, urmează a se aduce îmbunătățiri materiei prime și procesului tehnologic.

Lemnul de stejar propriu pentru industria extractelor tanante este cel în vîrstă de 70—120 ani, cînd are un conținut în tanin de peste 5%. Or, aceasta nu se respectă totdeauna în aprovizionarea cu materii prime a fabricii „Argeșul". Așa, de pildă, mostrele trimise pentru analiză de către această fabrică laboratorului nostru aveau un conținut în tanin sub 3%, deci sub limitele admise de STAS.

La lemnul bătrîn de stejar, repartiția taninului în secțiune se prezintă astfel [3]: coaja conține 2,41% tanin, alburnul 2,05% și duramenul 7,11%. Coaja bătrînă, în special, conține multe netaninuri care înrăutățesc cifra de raport a extractului obținut. Ar fi deci de dorit ca lemnului utilizat pentru fabricarea extractului de stejar să i se îndepărteze coaja și alburnul, care constituie — în medie — circa 30% din totalul lemnului folosit la extragerea taninului, aducîndu-se prin aceasta o îmbunătățire simțitoare a calității extractului obținut și — totodată — mărirea productivității bateriilor de extracție.

Folosindu-se la obținerea extractului numai duramenul din lemnul de stejar s-ar putea ca extracția sulfitică să nu mai fie necesară, deoarece sulfitul de sodiu acționează asupra taninurilor pirocatehinice, care la stejar se găsesc în primul rînd în coajă și în cantitatea foarte redusă în alburn.

În ce privește procesul tehnologic trebuie respectați cu strictețe parametrii tehnologici, îmbunătățindu-se condițiile de decantare a zemii de extracție ieșită din difuzoare, care la fabrica „Argeșul" este cu totul insuficientă.

Viteza de difuzie a extractelor de stejar în piele

Pentru determinarea vitezei de difuzie a extractelor din lemn de stejar s-a folosit piele gelatină crupon-bovine, categoria 19 kg, cu o

grosime de 3,5—4,0 mm. Pielea gelatină a fost decalcifiată complet cu 0,6% clorură de amoniu şi 0,1% acid clorhidric. După decalcifiere a urmat o spălare puternică cu apă, apoi pielea gelatină a fost ţinută timp de 24 ore într-o soluţie de clorură de potasiu. Înainte de întrebuinţare *p*H-ul pielii era de 6,8. S-au tăiat bucăţi egale de piele cu dimensiunile de 5×7 cm, s-au spălat cu apă distilată şi apoi au fost suspendate în vase care conţineau 500 cm³ din soluţiile tanante de studiat.

Pentru fiecare extract tanant s-au pregătit soluţii care să conţină 0,5 ; 1 ; 2 ; 4 şi 8% reziduu uscat. După 1 ; 3 ; 6 ; 12 şi 24 de ore de la introducerea pielii gelatină în soluţiile tanante a fost luată cîte o fişie de 3—5 mm de piele şi s-a citit la microscop pătrunderea taninului în piele. Pătrunderea taninului în pielea gelatină a fost calculată numai dinspre faţa pielii, în procente, faţă de secţiunea pielii.

Tabela 2 cuprinde o parte din rezultatele determinărilor care arată că aceste determinări

Tabela 2

PĂTRUNDEREA EXTRACTULUI TANANT ÎN PIELEA GELATINĂ CONCENTRAŢIA ZEMII 1% SUBSTANŢĂ USCATĂ

Extractul de stejar	Durata de tăbăcire, în h				
	1	3	6	12	24
Extract obţinut prin extracţie simplă cu apă	7,5	8,7	11,1	14,6	18,4
Extract obţinut prin extracţie sulfitică, în octombrie 1957	8,1	9,2	14,6	15,8	24,2
Extract obţinut prin extracţie sulfitică, în octombrie - decembrie 1958	8,3	9,5	13,8	15,2	22,8
Concentraţia zemii : 2% substanţă uscată					
Extract obţinut prin extracţie simplă cu apă	7,8	11,1	13,1	17,1	26,3
Extract obţinut prin extracţie sulfitică, în octombrie 1957	8,4	12,8	19,0	20,0	30,0
Extract obţinut prin extracţie sulfitică, în octombrie-decembrie 1958	8,6	13,2	19,4	20,1	28,2
Concentraţia zemii: 4% substanţă uscată					
Extract obţinut prin extracţie simplă cu apă	8,5	12,2	16,9	20,2	33,3
Extract obţinut prin extracţie sulfitică în octombrie 1957	8,9	14,8	19,5	26,9	36,1
Extract obţinut prin extracţie sulfitică, în octombrie-decembrie 1958	8,6	14,5	19,6	26,2	35,2

efectuate prin extracţia sulfitică măreşte puterea de pătrundere a extractului de stejar în pielea gelatină. Puterea de pătrundere a celor două extracte, obţinute prin extracţie sulfitică, este aproximativ aceeaşi. Se observă totuşi că puterea de pătrundere a extractului obţinut în octombrie-decembrie 1958 este ceva mai mică decît a extractului de stejar obţinut prin extracţia sulfitică în octombrie 1957.

Cunoscîndu-se puterea de pătrundere a taninului în pielea gelatină în mm, s-a calculat viteza de difuziune a extractului tanant, aplicîndu-se formula :

$$V = \frac{S}{T}$$

în care :

V este viteza de difuziune ;
S — secţiunea pătrunsă, în mm ;
T — timpul de pătrundere, în ore.

Asupra vitezei de pătrundere se pot face aceleaşi observaţii ca şi la puterea de pătrundere a taninului în pielea gelatină.

Puterea de fixare şi puterea de legare a extractelor tanante

Indicele de fixare sau puterea de fixare este cantitatea de tanin fixat sau absorbit de 100 g pudră de piele, dintr-o soluţie de 6% substanţă tanantă, după 3 sau 24 ore de agitare.

Indicele de combinare sau puterea de legare este cantitatea de tanin fixat ireversibil de 100 g pudră de piele, după o agitare de 3 sau de 24 ore.

S-au preparat soluţii de 6% tanin, care s-au centrifugat 30 minute, la o centrifugă cu 3 000 rot/min, pentru îndepărtarea insolubilelor ; apoi s-a determinat puterea de fixare şi puterea de legare a extractelor tanante la 3 ore şi la 24 ore, după metoda Wilson şi Kern [8].

Rezultatele sînt date în tabela 3.

Tabela 3

INDICII DE FIXARE ŞI INDICII DE COMBINARE AI EXTRACTULUI DE STEJAR

Extractul de stejar	Indicii de fixare, după :		Indicii de combinare, după :	
	3 ore	24 ore	3 ore	24 ore
Extract de stejar obţinut prin extracţie cu apă	55,39	68,64	28,79	39,79
Extract de stejar obţinut prin extracţie sulfitică în octombrie 1957	53,45	65,77	26,76	38,10
Extract de stejar obţinut prin extracţie sulfitică în octombrie-decembrie 1958	50,01	64,29	27,78	39,00

Se constată că indicii de combinare ai extractelor de stejar obţinute pe cale sulfitică sînt mai mici, ceea ce este, de fapt, o consecinţă a acţiunii sulfitului de sodiu asupra particulelor de tanin, cărora micşorîndu-le dimensiunile, se micşorează şi astringenţa extractului tanant obţinut. Aceasta duce la o fixare şi o combinare a unei cantităţi mai mici de tanin cu pielea gelatină.

Extractul de stejar din proba medie din octombrie-decembrie 1958, atît după 3 ore, cît

și după 24 de ore, are indici de fixare mai mici în comparație cu proba de stejar din octombrie 1957. În schimb, taninul fixat ireversibil, atît la 3 ore, cît și la 24 ore, este mai mare în cazul probei medii din octombrie-decembrie 1958, în comparație cu proba de extract de stejar din octombrie 1957. Aceasta s-ar putea datora conținutului mare de particule de tanin de dimensiuni mari, precipitabile cu 11 g de sare (tabela 4) al extractului de stejar obținut prin extracție sulfitică în octombrie-decembrie 1958.

Tabela 4

PRECIPITAREA FRACȚIONATĂ CU CLORURĂ DE SODIU

Extractul de stejar	Substanțe precipitabile cu NaCl la adaos de: %			Total precipitabile, %	Neprecipitabile, %
	11 g	22 g	33 g		
Extract obținut prin extracție cu apă	34,25	24,37	12,38	71,20	28,80
Extract obținut prin extracție sulfitică, în octombrie 1957	31,87	23,19	13,18	68,24	31,76
Extract obținut prin extracție sulfitică în octombrie-decembrie 1958	34,20	16,23	12,17	62,60	37,40

Precipitarea fracționată cu clorură de sodiu

Viteza de pătrundere a taninului în interiorul țesutului dermic este invers proporțională cu dimensiunile particulelor de tanin; pe de altă parte, particulele de tanin pot avea o afinitate cu atît mai mare pentru fibra dermică, cu cît ele sînt mai mari.

Pentru determinarea astringenței, prin precipitarea fracționată cu clorură de sodiu s-au preparat soluții de 1% tanin, s-au centrifugat cîte 30 minute cu 3 000 rot/min pentru îndepărtarea insolubilelor, apoi s-au adăugat 11 g sare la 100 ml soluție de analizat, după care s-au agitat 30 minute, lăsîndu-se apoi în repaus două ore, după care soluțiile s-au centrifugat. În soluția centrifugată s-au mai adăugat 11 g clorură de sodiu, s-a agitat, s-a centrifugat, s-a separat precipitatul, repetîndu-se operația cu încă 11 g sare. Precipitatele obținute s-au adus cantitativ într-un flacon cotat de 100 cm^3 și s-a determinat cantitativ taninul după metoda Löwenthal. Rezultatele determinărilor sînt date în tabela 4.

Analizîndu-se rezultatele se observă că extractele obținute prin extracția sulfitică au o astringență mai mică decît a extractului obținut prin extracția numai cu apă. Astringența celor două extracte obținute prin extracție sulfitică este diferită, în special la particulele tanice de mărime medie (22 g clorură sodiu) și apoi la particulele tanice cele mai mari (11 g clorură de sodiu). Aceste deosebiri pot fi puse pe socoteala loturilor diferite de materie primă. În acest caz, influența materiei prime se poate exercita prin durata de depozitare și prin natura ei.

Extractul de lemn de stejar indigen este mai astringent decît extractele de lemn de stejar sovietic sau iugoslav [5], pe care le primim din import, motiv pentru care are și o viteză de difuziune în pielea gelatină mai mică decît acestea.

Flocularea cu acizi minerali în intervalul *p*H-ului 7 pînă la *p*H-1

Flocularea cu acizi minerali este un indiciu al vitezei de difuziune a taninului în piele și depinde de astringența fiecărui extract în parte. Cu cît un extract va avea particule mai mari, cu atît flocularea în prezența acizilor va avea loc la un *p*H mai ridicat.

Determinarea floculării cu acizi minerali a extractelor de stejar studiate s-a făcut după metoda lui O. Gerngross și H. Herfeld [9].

S-au folosit soluții analitice de 4 g/l tanin și acid clorhidric normal. Soluțiile de tanin de concentrații analitice s-au adus la *p*H = 7 cu soluție de hidrat de sodiu normal. Din soluția de analizat s-au luat probe de cîte 50 ml, cărora li s-au adăugat cantități crescînde de acid clorhidric normal, formîndu-se astfel o scară de soluții cu *p*H-uri care să varieze de la probă la probă cu 0,1 unități de *p*H. După jumătate de oră de ședere se determină proba la care se observă o tulburare a soluțiilor. Acesta este punctul de tulburare a extractului respectiv. De la această probă pînă la capătul șirului de probe, se centrifughează, după care probele se aduc la *p*H = 1 cu acid clorhidric normal. După altă jumătate de oră, se determină proba la care nu se mai observă nici un precipitat. Înainte de a fi fost adusă la *p*H = 1, *p*H-ul acestei probe este punctul de floculare. Rezultatele determinărilor sînt date în tabela 5.

Tabela 5

FLOCULARE CU ACID CLORHIDRIC ÎNTRE *p*H = 7 și *p*H = 1

Extractul de stejar	Punct de floculare, *p*H
Extractul obținut prin extracție cu apă	1,9
Extract obținut prin extracție sulfitică, octombrie 1957	1,6—1,7
Extract obținut prin extracție sulfitică, octombrie-decembrie 1958	1,7

Din datele tabelei 5 se observă că punctele de floculare ale extractelor obținute prin extracție sulfitică sînt mai mici decît ale extractului obținut prin extracție numai cu apă. Această determinare, în concordanță cu celelalte determinări expuse mai sus, dovedesc că prin extracție sulfitică se obțin extracte cu particule mai mici, deci cu astringență mai mică, viteză de difuzie a taninului în pielea gelatină mai mare, indici de fixare și combinare mai mici.

Proba de sedimentare a extractelor

Sedimentarea extractelor în prezența gelatinei dă o serie de indicații privind solubilitatea lor la concentrații diverse de utilizare și, pe baza acestor date, se pot trage concluzii asupra comportării extractelor tanante în tăbăcărie. Metoda de determinare volumetrică [10] a sedimentelor formate la diferitele grade de concentrație a extractelor tanante nu este tocmai cea mai concludentă, mai ales cînd se compară extracte tanante din același material tanant, obținut după metode diferite de fabricație. Sedimentele care se formează pot avea diferite grade de dispersie de la un extract la altul, ceea ce duce la volume diferite de sediment. Aceasta l-a condus pe Sagoschen [11] să propună determinarea sedimentelor printr-o metodă gravimetrică, metodă care este în preocuparea unui colectiv al catedrei noastre.

a) *Sedimentarea în absența gelatinei.* Pentru determinarea depozitului extractelor prin sedimentare, s-au preparat soluții de extracte tanante de următoarele concentrații: 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 și 12°Bé, care s-au pus în cilindri gradați de 100 cm^3 și s-au lăsat în rapaus. După 24 și 48 de ore s-a citit volumul depozitului format, care s-a raportat la volumul total al soluției puse în cilindri. Rezultatele sînt date în tabela 6.

Tabela 6

SEDIMENTAREA ÎN ABSENȚA GELATINEI (% VOLUME)

°Bé	Extract de stejar obținut prin extracție cu apă, după:		Extract de stejar obținut prin extracție sulfitică			
			octombrie 1957, după:		octombrie – decembrie 1958, după:	
	24 ore	48 ore	24 ore	48 ore	24 ore	48 ore
1	1,5	1,2	5,0	5,0	2,5	2,0
2	7,5	7,1	7,5	8,0	4,0	4,0
3	11,6	11,5	9,5	9,7	10,0	10,0
4	12,0	13,0	9,5	9,7	18,0	16,0
5	21,1	22,0	14,0	13,5	30,0	21,0
6	25,5	25,0	21,0	19,5	35,0	25,0
7	48,2	38,6	23,0	22,5	29,0	25,0
8	51,0	42,8	27,0	26,0	39,0	29,0
9	34,5	33,0	31,5	29,0	47,0	33,0
10	68,1	53,8	39,0	35,0	56,0	38,0
11	65,0	52,0	41,0	37,0	63,0	42,0
12	79,5	67,6	45,5	39,5	70,0	49,0

Analizîndu-se datele tabelei 6 se constată că depozitele formate de extractele obținute prin extracția sulfitică sînt mai mici decît depozitele formate din extractul de stejar obținut prin extracție simplă. Aceasta se datorește acțiunii de solubilizare a insolubilelor de către sulfitul de sodiu. Volumele sedimentelor extractelor de stejar obținute prin extracție sulfitică sînt diferite, mai ales după 24 de ore. Aceasta nu se poate explica decît numai prin cele arătate mai sus și prin variația calității materiei prime utilizate.

Se știe că extractele de stejar dau depozite mari și este preferat extractul care are un conținut minim de sediment. După cum arată literatura, sedimentele formate la extractul de stejar sînt bogate în tanin, așa încît depozitul format este o pierdere însemnată în tanin. Pentru micșorarea sedimentării s-au cercetat și aplicat o serie de procedee care dau rezultate satisfăcătoare.

O metodă de purificare a extractului de stejar aplicată în Uniunea Sovietică este următoarea [12]: zeama de difuzie se concentrează pînă la 8°Bé, cînd zeama se scoate din instalația de evaporare, se răcește, apoi este trecută la separarea insolubilelor prin decantare și filtrare. Se concentrează pînă la 8°Bé, după care se face separarea insolubilelor, deoarece s-a constatat că extractul de stejar la 8°Bé depune maximum de sediment.

Zeama limpede, separată de insolubile, este supusă în continuare la concentrarea și obținerea pe cale obișnuită a extractului uscat.

Insolubilele separate sub formă de plăci (filtrarea făcîndu-se cu ajutorul filtrelor presă), cu o umiditate de 40—50% sînt sulfitate timp de 5—6 ore prin agitare, cu 5% sulfit și 5% bisulfit de sodiu, față de greutatea substanței uscate a insolubilelor. Este mai bine ca sulfitarea să fie făcută în autoclave la o temperatură de 110—115°C. În acest caz, durata sulfitării se reduce la 1 — 2 ore. Zeama obținută după sulfitare este separată de insolubilele care n-au trecut în soluție și este trecută la concentrare, fie o dată cu zeama principală, fie separat.

Lucrări sovietice [12], precum și lucrarea lui Stather și Löchner [7], au dovedit că insolubilele pot fi trecute în stare solubilă și prin tratarea lor cu taninuri sintetice, cu rezultate însă nu tocmai satisfăcătoare. Această problemă ar trebui însă reluată pentru extractul nostru de stejar, folosindu-se taninurile sintetice fabricate în țară, pentru a se vedea în ce măsură poate fi aplicată.

b) *Sedimentarea în prezența gelatinei.* Pentru determinarea sedimentului în prezența pieilor s-a folosit piele gelatină-bovine, categoria 31—35 kg, decalcifiată complet cu 0,6% clorură de amoniu și 0,2% acid clorhidric. Probele de piele s-au tăbăcit cu o flotă 400%, cu zemuri începînd cu 1°Bé pînă la 12°Bé inclusiv. Soluția s-a schimbat zilnic, cu o zeamă nouă, de concentrație determinată. Din zeama epuizată după 24 de ore de tăbăcire, s-a luat o cantitate din fiecare probă care s-a pus în cilindri gradați, măsurîndu-se sedimentul după 24 și 48 de ore. Rezultatele sînt date în tabela 7.

Se constată volumetric că sedimentele extractelor de stejar obținute prin extracție sulfitică în prezența pielii gelatină sînt mai mari decît sedimentele extractelor de stejar obținute prin extracția cu apă. Pentru toate extractele de stejar studiate în lucrarea de față,

sedimentele în prezența pielii gelatină sînt mari, în comparație cu sedimentele formate de extractul de stejar sovietic [5].

Tabela 7

SEDIMENTAREA ÎN PREZENȚA GELATINEI (% VOLUME)

°Bé	Extract de stejar obținut prin extracție cu apă, după:		Extract de stejar obținut prin extracție sulfitică, în			
			octombrie 1957		octombrie-decembrie 1958, după:	
	24 ore	48 ore	24 ore	48 ore	24 ore	48 ore
1	7,0	4,0	3,0	2,0	5,0	6,0
2	7,5	7,0	4,0	3,6	2,0	2,0
3	7,0	6,0	2,0	2,0	1,5	1,5
4	14,0	16,0	5,0	8,5	5,0	6,0
5	25,0	24,0	20,0	21,0	8,5	9,0
6	27,0	25,0	29,5	26,5	28,5	9,0
7	—	—	42,0	32,5	30,0	25,0
8	29,0	26,0	47,0	41,5	71,0	54,0
9	22,5	20,0	34,5	30,0	44,0	37,5
10	65,0	45,0	29,0	23,0	38,0	32,5
11	58,0	50,0	60,0	38,0	36,0	29,5
12	52,0	42,0	40,0	28,0	25,0	24,0

Concluzii

1. Extractul de stejar obținut în momentul de față la fabrica de extracte tanante „Argeșul" este calitativ mai bun decît extractul de stejar obținut în anul 1957. El are o cifră de raport mai bună, un procent mai scăzut de insolubile. Este însă inferior altor extracte de stejar, cum ar fi, de exemplu, extractul de lemn de stejar iugoslav, care are o cifră de raport de circa 70%.

Pentru îmbunătățirea calității extractului de lemn de stejar indigen, se impune în primul rînd îmbunătățirea calității materiei prime, care în momentul de față constituie o problemă de rezolvat. Cu această ocazie, ar trebui să se studieze posibilitatea folosirii în producerea de extract tanant, numai a duramenului din lemnul de stejar, care conține procentul cel mai ridicat de tanin din lemn și care reprezintă aproximativ 70% din totalul lemnului cu coajă. Eliminarea cojii, în special care conține multe netaninuri și substanțe fermentescibile, ar duce la îmbunătățirea cifrei de raport a extractului de stejar obținut.

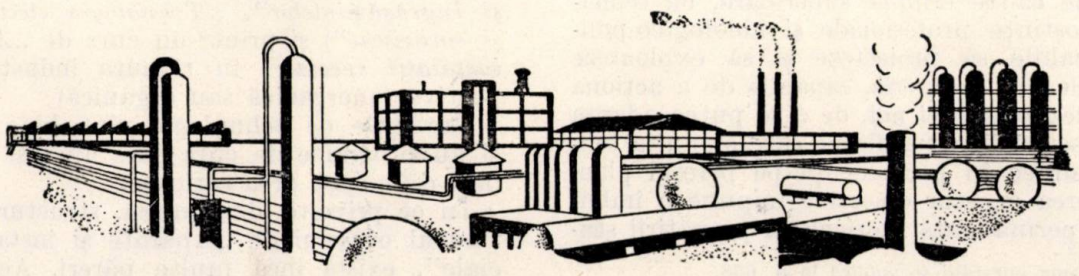
Se impune, de asemenea, să se adopte un sistem de clarificare a zemurilor ieșite din bateria de difuzie, care în momentul de față nu este satisfăcătoare.

2. Prin extracția sulfitică s-a obținut un extract cu o putere de pătrundere și o viteză de difuziune în piele mai mare, cu indici de fixare și de combinare satisfăcători și cu sedimente — în absența gelatinei — mai puține. Datorită sulfitului de sodiu procentul în insolubile este mai scăzut, iar astringența extractului mai mică.

3. Pentru micșorarea sedimentului, la diferitele concentrații ale extractului de lemn de stejar, este necesar să se studieze posibilitatea introducerii unui procedeu, fie procedeul aplicat în Uniunea Sovietică, fie folosirea taninurilor sintetice, care să ducă la o valoare mai mare de întrebuințare a extractului de lemn de stejar indigen.

BIBLIOGRAFIE

1. Blazej A. și Markusovska E., Das Leder, nr. 4, 1957.
2. Mihailov A. N., Chimia substanțelor tanante și a proceselor de tăbăcire, vol. II, p. 210, I.D.T.
3. Eakdin A. L., Producerea extractului de stejar, Ghizlegprom, Moscova, 1952.
4. Mihai P., Revista de Chimie 5, 1958.
5. Alexa Gh., Ghiriță Gh., Chiriță Aglaia, Buletinul Institutului Politehnic Iași, tom. V/IX, fasc.1—2, 1959 (sub tipar).
6. * * * Méthodes officielles d'analyse de la Société Internationale des Chimistes des Industries du Cuir. A. Harvey publisher, London 1935.
7. Sagorschen J., Le Cuir Technique, nr. 22, 1936, p. 350—355.
8. Küntzel A., Gerbereichemisches Taschenbuch, 6 Auflage, Dresden und Leipzig, 1955, p. 195—197.
9. Gerngross O. și Herfeld H., Collegium, 1932, p. 697—709.
10. Sagoschen J., Collegium 1932, p. 500 — 505.
11. Sagoschen J., Revue Technique des Industries du Cuir, nr. 6, 1958.
12. Vasecikin V. S., Tehnologia substanțelor extrase din lemn, I.D.T. p. 384—385.



Ca urmare a Hotărîrii C.C. al P.M.R. din 26—28 noiembrie 1958 şi a Consiliului de Miniştri al R.P.R. nr. 1003/1957, cu privire la îmbunătăţirea învăţămîntului superior, Ministerul Învăţămîntului şi Culturii a hotărît să dezbată public o serie de probleme privind conţinutul învăţămîntului superior.

Dezvoltarea industriei chimice din R.P.R. pune în faţa cadrelor din învăţămîntul superior sarcina de a forma ingineri cu o calificare superioară, capabili să rezolve cu succes toate problemele ridicate de producţie.

Unul din cele mai importante cursuri de specialitate specifice ingineriei chimice este cursul de „Aparate şi instalaţii speciale" *) predat studenţilor din anul V de la Facultăţile de Chimie Industrială.

Cu ocazia întocmirii programelor de curs, în Comisia de specialişti ai Ministerului Învăţămîntului şi Culturii s-au expus puncte de vedere foarte diferite în ce priveşte organizarea metodică modernă a acestui curs.

Departamentul Învăţămîntului Superior a hotărît dezbaterea pe larg a structurii cursului de „Aparate şi instalaţii speciale" iar redacţia Revistei de Chimie a dat curs acestei discuţii în coloanele publicaţiei.

Avînd în vedere importanţa pregătirii ingineriei chimice în învăţămîntul politehnic, considerăm că dezbaterea începută va cuprinde în viitor şi alte probleme esenţiale legate de ingineria chimică.

DEZBATEREA PUBLICĂ PRIVIND O SERIE DE PROBLEME DIN CONŢINUTUL ÎNVĂŢĂMÎNTULUI SUPERIOR CHIMIC

Ing. GH. CONSTANTINESCU

Industria noastră chimică cunoaşte o dezvoltare care depăşeşte cele mai optimiste presupuneri. Importantele surse de materii prime din ţara noastră sînt puse în valoare într-un ritm accelerat, propriu industrializării socialiste.

Existenţa sistemului socialist mondial face posibilă o dezvoltare armonioasă, din punct de vedere economic, a tuturor ţărilor care construiesc socialismul, în frunte cu U.R.S.S.

În organizarea colaborării economice planice a ţărilor lagărului socialist, un rol important îl are Consiliul de Ajutor Economic Reciproc.

Lucrările sesiunii a XI-a C.A.E.R., care a avut loc recent la Tirana, au suscitat un interes excepţional şi au arătat progresele realizate în dezvoltarea economică rapidă a întregului lagăr socialist.

Îndeplinirea cu succes a Directivelor Congresului al II-lea al P.M.R. şi a plenarei C. C. al P.M.R. din 26—28 noiembrie 1958 în ceea ce priveşte dezvoltarea industriei chimice este posibilă datorită sprijinului frăţesc, dezinteresat, al Uniunii Sovietice şi colaborării ţărilor participante la C.A.E.R. Dezvoltarea în ritm accelerat a industriei noastre chimice pune în faţa cadrelor din învăţămîntul superior sarcini importante şi de mare răspundere.

Învăţămîntul superior trebuie să asigure pregătirea de cadre tehnice superioare, cu temeinice cunoştinţe profesionale şi ideologico-politice, capabile să proiecteze şi să exploateze instalaţiile din industrie, capabile de a acţiona şi de a dezvolta idei noi, de a se putea adapta în timp scurt la situaţiile pe care evoluţia tehnicii le aduce în permanenţă pe primul plan.

Atingerea acestor obiective impune o îmbunătăţire permanentă a orientării pregătirii studenţilor, a ridicării necontenite a nivelului de predare.

Pentru a analiza actuala pregătire a studenţilor tehnologi chimişti, în lumina ultimelor documente de partid şi de stat, Ministerul Învăţămîntului şi Culturii a organizat o consfătuire cu cele mai bune cadre didactice din facultăţile respective şi cu specialişti din ministere, institute de proiectări şi cercetări. Această consfătuire, prin propunerile făcute, a reprezentat un preţios ajutor în ridicarea calitativă a învăţămîntului.

Cu această ocazie s-a apreciat că este indicată şi discutarea unor programe de curs în publicaţii de specialitate, dîndu-se astfel posibilitatea specialiştilor din afara învăţămîntului să contribuie cu sugestiile lor preţioase la îmbunătăţirea pregătirii viitorilor ingineri chimişti.

Pe această linie se situează şi actuala discuţie pe care o deschidem în coloanele Revistei de Chimie, în legătură cu programa cursului de „Aparate şi instalaţii speciale în industria chimică".

În facultăţile de chimie industrială, specializarea studenţilor este asigurată printr-o serie de cursuri de tehnologie (de exemplu, pentru secţia anorganică, prin cursuri de „*Tehnologia substanţelor anorganice*", „*Tehnologia azotului şi îngrăşămintelor*", „*Tehnologia electrochimică şi coroziune*") şi printr-un curs de „*Aparate şi instalaţii speciale*" în ramura industrială respectivă (anorganică sau organică).

Cursurile de tehnologie sînt bine profilate şi au programe de curs care au fost alcătuite fără dificultăţi prea serioase.

În ce priveşte denumirea, structura şi conţinutul cursului de „Aparate şi instalaţii speciale", există încă multe păreri. Acest lucru

*) Programa cursului se publică la p. 658.

este explicabil, în parte, şi prin faptul că este introdus de puţin timp în planurile de învăţămînt şi datorită dezvoltării şi perfecţionării neîncetate a tehnologiilor şi a aparaturii în industria chimică, cursul de „Aparate şi instalaţii speciale" trebuie să fie mereu îmbunătăţit şi actualizat.

Înainte de a expune principalele puncte de vedere ale cadrelor didactice din învăţămîntul superior, în alcătuirea programei pentru cursurile de „Aparate şi instalaţii speciale" în industria chimică, să ne oprim pe scurt asupra cîtorva probleme generale legate de formarea inginerului chimist.

Inginerul chimist nu este un chimist cu cunoştinţe de mecanică, nici un mecanic cu cunoştinţe de chimie şi nici simpla sumă a acestora, ci un inginer nou. El rezolvă problemele specifice acestei industrii şi îi sînt clare legăturile cu celelalte ramuri industriale.

Disciplinele care stau la baza pregătirii unui inginer se încheagă într-un tot, care asigură pregătirea unitară a întregului.

Pregătirea unitară a unui inginer chimist reflectă o realitate obiectivă, şi anume specificul, calitatea industriei respective şi, ca urmare, ea trebuie să fie asigurată în întreaga desfăşurare a procesului de învăţămînt.

Un aspect principal al acestei probleme îl constituie studiul legăturilor de coordonare, de tipul legăturii parte-întreg*).

Materialismul dialectic stabileşte că întregul este un tot unitar alcătuit din părţi diferite. Din această cauză el posedă anumite însuşiri proprii numai coordonării părţilor din care este format. Părţile, laturile întregului, se află într-o anumită legătură şi condiţionare reciprocă (Alexandrov— *Materialismul dialectic*).

Pe această bază, se poate considera că fiecare disciplină este o parte a ansamblului de discipline pe baza cărora se pregăteşte inginerul chimist.

Nici o disciplină nu poate fi tratată separat, în afara legăturilor reciproce cu celelalte discipline care alcătuiesc întregul.

Prin aceasta, fiecare disciplină capătă un anumit caracter specific. Pentru a stabili acest specific, ea trebuie inclusă în întreg.

Fiecare disciplină îşi păstrează caracterul ei general, dar făcînd parte dintr-un anumit întreg, ea trebuie analizată şi din punct de vedere al legăturilor şi condiţionării reciproce, cu celelalte discipline.

Materialismul dialectic cere să se abordeze fiecare fenomen în mod istoric concret, să se ţină seamă de condiţiile obiective de care depinde existenţa sa. Pe această bază se conclude că specificul unei discipline nu se stabileşte o singură dată, ci el se modifică în funcţie de loc şi de timp, deci şi de sarcinile inginerului respectiv.

Programa cursului de „Aparate şi instalaţii speciale" în industria anorganică sau organică trebuie să fie analizată şi ca făcînd parte din complexul de discipline, care contribuie la formarea inginerului chimist anorganician sau organician.

Pe de altă parte, principiile care stau la baza întocmirii programelor pentru aceeaşi disciplină trebuie să fie aceleaşi, indiferent că este vorba de cursul predat la secţia anorganică sau la secţia organică.

În acelaşi timp, nu trebuie neglijate legăturile acestei discipline cu tehnologiile de specialitate şi, în special, cu disciplinele de cultură tehnică generală, ca: Procese şi aparate principale în industria chimică şi Tehnologia chimică generală.

De asemenea, programa trebuie să ţină seama de sarcinile actuale şi de perspectivă ale industriei chimice. Dar nu numai atît, programa trebuie să-şi oglindească marile realizări obţinute în ţara noastră în anii puterii populare, în domeniul ştiinţei şi tehnicii chimice, perspectivele de dezvoltare a acestei industrii. Astfel se cultivă la studenţi interesul, dragostea şi mîndria pentru succesele obţinute, educarea în spiritul patriotismului socialist.

Programa unui curs de specialitate trebuie astfel elaborată încît prin prezentarea legilor de bază, desfăşurate potrivit logicii şi istoricului obiectului respectiv, să poată forma tineretului studios o concepţie materialist-dialectică despre lume şi viaţă.

De aceea, trebuie să se elimine schematismul, cît şi obiectivismul sau cosmopolitismul.

Dintr-un curs de specialitate, studenţii trebuie să-şi însuşească în profunzime bazele ştiinţifice ale obiectului în primul rînd şi nu memorarea unui număr mare de amănunte, date şi cifre. Metoda după care se întocmeşte o programă trebuie să ţină seama de aceasta.

Absolvenţii învăţămîntului superior trebuie să gîndească creator, să aibă posibilitatea, ca pe baza cunoştinţelor acumulate în facultate, să analizeze problemele ridicate de practică sub toate aspectele, să seziseze toate laturile şi legăturile acestor probleme şi pe această bază să treacă la găsirea soluţiilor celor mai potrivite.

Aplicarea cunoştinţelor învăţate la diferite discipline, în studiul unui anumit obiect, posibilitatea de sintetizare şi de aplicare creatoare a acestor cunoştinţe, este unul din aspectele cele mai importante ale formării unui specialist. Aceasta nu se poate rezolva printr-un curs sau două, ci întreg procesul de învăţămînt trebuie să tindă către acest lucru.

Cursul de „Aparate şi instalaţii speciale" în industria chimică, prin conţinutul său, prin structura sa, prin metodica de prezentare,

*) (După lucrarea prof. C. Calistru de la Institutul Politehnic Iaşi: *„Asupra unor principii generale în pregătirea inginerului chimist" consultată în manuscris*).

poate contribui în mod substanțial la formarea unei gîndiri științifice, deci la cunoașterea legăturilor interne, logice, ale fenomenelor.

Prin felul în care este organizată predarea acestui curs — oglindită în programă — studentul trebuie să se convingă că cunoștințele căpătate anterior în institut reprezintă o uriașă forță și folosirea lor cu pricepere dă posibilitate clarificării celei mai complexe probleme speciale, de a găsi soluția în orice situație grea ivită în producție.

M-am oprit pe scurt asupra acestor aspecte ale problemei puse în discuție, fără a avea pretenția de epuizare a subiectului.

În cele ce urmează expunem punctele de vedere ale titularilor cursurilor de Aparate și instalații speciale, de la Facultățile de Chimie Industrială din București, Iași și Timișoara.

Conf. ing. R. MIHAIL
Institutul Politehnic — București

Dezvoltarea considerabilă a industriei chimice în ultimele decenii ale „veacului chimiei", cum a denumit N. S. Hrușciov secolul al XX-lea, a impus o riguroasă sistematizare a cunoștințelor multiple legate de întregul domeniu al științelor chimice. Una din urmările acestei sistematizări a fost apariția unui nou tip de specialist, a inginerului chimist. În formația inginerului chimist rolul de bază îl are cursul de procedee și aparate; în acest sens au apărut un număr de lucrări valoroase; de exemplu, în U.R.S.S. cartea lui Kasatchin „Procese și aparate principale în tehnologia chimică"; în S.U.A., cartea lui Badger Mc Cabe „Elemente de inginerie chimică"; în Anglia, cartea lui Coulson și Richardson, „Ingineria chimică". În țara noastră, formația de bază este dată prin cursul prof. E. Bratu.

Este interesant pentru obiectivul pe care ni l-am propus în acest articol, să arătăm cum s-a format disciplina care cuprinde studiul procedeelor și aparatelor în tehnologia chimică.

În perioada anterioară apariției acestei discipline, aparatele industriei chimice se studiază în cadrul tehnologiilor respective. De exemplu, studiindu-se industria azotului, se expunea pe lîngă tehnologia propriu-zisă și aparatele care deservesc această tehnologie; eventual se indicau și bazele de calcul ale unora dintre aparatele descrise. În același mod se proceda la descrierea industriei acidului sulfuric etc.

Dezvoltarea continuă a industriei chimice impune însă construcția unor aparate sau agregate din ce în ce mai mari, pentru care trebuia să se elaboreze baze de proiectare sigure, științifice și să se iasă din empirismul care a domnit în mare măsură în acest domeniu pînă în 1920. Crearea bazelor științifice a impus selecționarea aparatelor comune diferitelor tehnologii, de exemplu a uscătoarelor sau a coloanelor de distilare și examinarea principiilor care au stat la baza construcției lor. S-a constatat, procedînd în acest mod, că se pot unifica cunoștințele care au fost la dispoziție pentru construcția diferitelor tipuri de uscătoare, că ele se pot sistematiza pornind de la particular spre general și că în ultima etapă se poate elabora o teorie a uscării care să stea la baza proiectării oricărui tip de uscător, indiferent cărei tehnologii fusese destinat. Analog, s-au elaborat și teoriile aparatelor celorlalte procese: distilare, evaporare, măcinare etc., teorii care sînt cuprinse în forma lor unitară în manualele amintite. În acest sens, citez și concluzia din introducerea cărții lui Kasatchin: „O dată cu dezvoltarea industriei chimice are loc o împărțire a tehnologiei chimice într-o serie de capitole, care cuprind un anumit cerc mai mult sau mai puțin restrîns de procese înrudite, specifice numai unor anumite ramuri industriale. Totuși, independent de o astfel de împărțire a tehnologiei chimice, există în fiecare ramură procese și aparate comune pentru diferite ramuri. Afară de aceasta, este posibil ca diferitele procese tehnologice să fie unite în grupe determinate și astfel să fie studiate principiile generale care stau la baza lor".

Dezvoltarea descrisă înainte este cea corespunzătoare anilor 1920—1940. Creșterea continuă și accentuată a industriei chimice a dezvăluit, în perioada după 1940, o importantă lacună în pregătirea inginerului chimist, și anume faptul că pînă atunci fusese neglijat studiul principalului aparat dintr-un flux technologic, reactorul chimic.

Neluarea în considerare a reactorului chimic s-a datorat lipsei de cunoștințe teoretice suficiente, care să permită o tratare unitară a problemei. Dacă fenomenele fizice care se petrec în reactorul chimic erau destul de bine cunoscute, în schimb ele nu puteau fi corelate cu fenomenul chimic de bază, adică reacția chimică.

Sub impulsul dezvoltării industriei petrochimice, care a impus ca într-un timp relativ scurt să se treacă de la instalații experimentale mici la instalații industriale, s-a recunoscut că elementul determinant în proiectarea și operarea unui reactor este factorul cinetic.

Colectarea unui considerabil material experimental și teoretic de cinetică chimică a permis să se elaboreze metode de calcul și reguli de construcție și operare a reactorilor chimici. În acest sens au apărut în literatura mondială, în afara articolelor originale de revistă, mai multe manuale, ca:

— D.I. Orocico: Bazele teoretice ale obținerii combustibililor sintetici lichizi, Moscova 1951;

— M.E. Naghiev: Chimia, tehnologia, şi calculul proceselor pentru sinteza combustibililor de motoare, Moscova 1955;

— O. Hougen, K. Watson: Chemical Proces Principles, New-York 1947.

În anul 1954, cînd ni s-a încredinţat cursul de aparate speciale pentru studenţii Facultăţii de Chimie Industrială de la Institutul Politehnic din Bucureşti, ne-am pus întrebarea ce este mai indicat să fie tratat în acest curs, pentru a completa formaţia inginerească a studenţilor acestei facultăţi. Din examinarea programei de cursuri a reieşit tocmai faptul că acest element esenţial al tehnologiei chimice, reactorul, nu este tratat nici din punct de vedere teoretic, nici din cel al operării. Într-o măsură redusă se expunea construcţia unor reactori la cursurile de tehnologie, însă rupt de aspectul unitar pe care-l cere tratarea modernă a unei astfel de probleme. În consecinţă, ne-am propus ca în cursul destinat fie studenţilor secţiei anorganice, fie studenţilor secţiei organice, să tratăm, într-un complex unitar, problema reactorului chimic.

La stabilirea conţinutului cursurilor de „Aparate Speciale" ne-am ghidat după principiul de a nu repeta materia predată la cursul general de aparate şi nici la cursurile de tehnologie de specialitate.

Cursul de aparate speciale îşi propune să expună teoria şi principiile constructive ale vaselor de reacţie, sau, aşa cum sînt denumite în curs, ale reactorilor chimici.

În cadrul cursului s-a urmărit:

a) să se facă o clasificare a sistemelor de reacţie industrială; s-a găsit că cel mai indicat criteriu este acela al stării fizice a reactanţilor;

b) să se stabilească relaţiile fundamentale care să servească la dimensionarea reactorilor, adică la determinarea volumului necesar reacţiei, a timpului de contact, a cantităţii de catalizator, a formei reactorului; s-a găsit că relaţiile fundamentale trebuie deduse din cinetica produsului. Ţinîndu-se seamă că o reacţie dusă în condiţii industriale este o însumare de etape fizice (difuziune, transfer caloric), cu etape chimice (reacţia propriu-zisă), s-au rezolvat adeseori sisteme de ecuaţii simultane care descriu fiecare din etapele enumerate; ca rezultat s-au obţinut parametrii principali care stau la baza proiectării reactorilor;

c) să se descrie construcţia principalelor tipuri de reactori moderni, punîndu-se accentul pe tipurile existente sau care se vor construi la noi în ţară pînă în anul 1965.

Pe această bază s-au alcătuit cele două programe analitice anexate. Structura programelor este următoarea:

1. O parte introductivă în care se expun, calitativ, principiile care stau la baza selecţionării unui anumit reactor pentru un sistem de reacţie dat, luînd în consideraţie toţi factorii determinanţi.

2. Stabilirea principalelor ecuaţii cinetice exprimate în unităţi inginereşti, astfel încît să poată fi folosite la proiectare.

3. Analiza sistemelor de reacţie, clasificate după starea fizică a reactanţilor, şi anume:

— reacţii în fază omogenă gazoasă;
— reacţii în fază omogenă lichidă;
— reacţii în sistem eterogen gaz-lichid;
— reacţii în sistem eterogen gaz-solid necatalitic;
— reacţii în sistem eterogen în gaz-solid catalitic;
— reacţii în sistem eterogen lichid-lichid (faze imiscibile);
— reacţii în sistem eterogen lichid-solid;
— reacţii în sistem eterogen solid-solid.

Diferenţierea între cursul predat secţiei de industrii anorganice şi cel predat secţiei de industrii organice se face prin importanţa dată unora sau altora din capitole, prin tratarea exemplelor de calcul şi prin descrierea aparatelor, care sînt esenţial diferite.

În timpul cursului se expun exemple numerice de calcul, pentru a ajuta înţelegerea metodelor de calcul expuse. De asemenea, se fac referiri frecvente la realităţile tehnico-economice ale ţării noastre.

În discuţiile comisiilor de specialitate pentru stabilirea programelor unice din aprilie 1958, cele două programe ale cursurilor de aparate speciale au fost propuse M.I. P.Ch. pentru a fi adoptate ca programe unice pe ţară.

Clasificarea adoptată pentru cursul de reactori are avantajul de a permite unitatea tratării, trecînd peste particularităţile fiecărei reacţii.

Alte clasificări adoptate, ca de exemplu cea care descrie aparatele grupate pe procese chimice (nitrare, sulfonare, oxidare etc. sau acid sulfuric) obligă ca să se repete descrierea aceluiaşi utilaj. De exemplu, între un vas de nitrare, unul de sulfonare în fază lichidă, unul de oxidare cu permanganat de potasiu, nu există nici o deosebire de principiu.

Pentru a ilustra raţiunea care a dus la selecţionarea clasificării adoptate vom da mai jos trei exemple.

Reacţii în sistem eterogen lichid-solid

Aplicînd metoda la o reacţie între un solid şi un lichid, următoarea diagramă a felului cum decurge operaţia, poate fi scrisă fără vreo altă cunoaştere a reactanţilor:

1. Solidul trebuie să fie fin divizat pentru a-şi pune în libertate constituenţii şi a-şi mări suprafaţa de care depinde viteza de dizolvare şi de reacţie.

2. Solidul şi lichidul trebuie amestecaţi aşa încît să accelereze reacţia.

3. Produşii de reacţie solizi şi lichizi trebuie separaţi.

4. Produsul solid poate avea nevoie să fie uscat şi lichidul evaporat sau cristalizat.

Reacţii bine cunoscute de acest fel sînt: caustificarea varului, prelucrarea sulfatului de amoniu din ghips şi recuperarea magneziului din apă de mare. Practic, acelaşi utilaj poate fi folosit pentru oricare din aceste reacţii sau pentru procedeele fizice corespunzătoare ale extracţiei de zahăr, de tanin sau de alte substanţe naturale. Natura celor două faze în contact este aceea care determină utilajul tehnic necesar, în timp ce chimia fiecărei reacţii determină temperaturile, timpii, concentraţiile etc., în alte cuvinte, modul de lucru al instalaţiei.

Reacţii în sistem eterogen lichid-lichid

Reacţiile între două lichide imiscibile sau parţial miscibile ilustrează mai clar influenţa factorilor chimici şi fizici. Astfel de reacţii sînt nitrarea şi sulfonarea compuşilor aromatici, hidroliza, esterificarea şi saponificarea uleiurilor şi grăsimilor naturale. Întrebuinţînd metoda întrebării şi a răspunsului: Ce factori influenţează viteza de reacţie? Răspunsul este că reacţia poate avea loc la suprafaţa de separare sau în interiorul uneia sau a ambelor faze lichide. Dacă reacţia are loc la suprafaţa de separare, ce măsuri pot fi luate pentru a mări viteza acesteia? Fără îndoială, mărind suprafaţa de separare: prin agitare mecanică, prin fierbere cu vapori fără presiune sau prin emulsionare parţială sau totală. Dacă, pe de altă parte, reacţia are loc în interiorul uneia sau ambelor faze lichide, ca în cazul nitrării, atunci viteza de reacţie poate fi mărită, mărind solubilitatea mutuală şi deci concentraţia reactanţilor în una sau ambele faze. În orice caz, măsurile luate pentru a mări viteza de reacţie pot mări greutatea de separare a celor două straturi lichide la sfîrşitul reacţiei, aşa încît trebuie să se găsească un echilibru potrivit.

Metoda de a obţine o emulsionare completă este folosită în procedeul de fierbere a săpunului, în care grăsimea este hidrolizată prin fierbere cu soluţie apoasă de sodă caustică cu vapori fără presiune în prezenţa sării. Acidul gras liber prezent în uleiuri şi grăsimi, folosite în fabricarea săpunului, reacţionează cu soda caustică şi săpunul astfel format emulsionează uleiul şi alcaliile. Cînd se întîmpla acest lucru, enorma creştere a suprafeţei măreşte viteza de hidroliză în aşa măsură încît un lucrător neatent poate lăsa să dea afară conţinutul unui recipient cu săpun de 50 t.

Metoda de mărire a solubilităţii relative a uleiului şi apei stă la baza celui mai nou procedeu în descompunerea uleiurilor şi grăsimilor naturale. Solubilitatea apei în grăsime creşte de la circa 2% la 100°C, la circa 11% la 300°C. Sistemul poate fi păstrat lichid prin menţinerea unei presiuni convenabile şi viteza de reacţie este mărită pe două căi: prin creşterea temperaturii şi prin creşterea concentraţiei apei în faza de reacţie. În acest mod, timpul necesar pentru hidroliză poate fi redus de la zile la ore. Metoda prezintă dificultăţi din cauza pericolului de coroziune, oxidare, decolorare, carbonizare sau dezvoltare de mirosuri de ardere şi posibilitatea de apariţie a unor reacţii secundare este fără îndoială mai mare la temperaturi ridicate. Aceste dificultăţi au fost depăşite şi fiecare din aceste metode se foloseşte astăzi cu succes pe scară largă.

Reacţii în trepte în sistem eterogen lichid-lichid

În cazul unei reacţii în trepte, avînd loc într-un sistem de două lichide imiscibile, cei doi factori chimic şi fizic se pot ajuta sau opune unul faţă de altul. Produsul intermediar poate fi din punct de vedere chimic mai mult sau mai puţin reactiv ca substanţă originală şi poate fi mai mult sau mai puţin concentrat la punctul de reacţie în sistem. De exemplu, în nitrarea benzenului nitrobenzenul care este primul produs de reacţie, este mai puţin reactiv decît hidrocarbura iniţială în virtutea influenţei de dezactivare a grupei nitro; în acelaşi timp nu este mai solubil decît benzenul în acidul de nitrare şi, deoarece viteza de nitrare descreşte foarte rapid, atunci cînd concentraţia apei atinge un anumit nivel, devine relativ uşor de obţinut un randament excelent de nitro-benzen. În acest caz, toţi factorii — atît chimici cît şi fizici — lucrează în acelaşi sens. În cazul uleiurilor şi grăsimilor naturale (trigliceride), condiţia este diferită. Atît produsele din prima cît şi din a doua fază, diglicerida şi monoglicerida, conţin grupe hidroxil şi sînt mai solubile decît triglicerida originală în apă. Poate este mai corect de spus că ele sînt adsorbite preferenţial la suprafaţa de separare dintre ulei şi apă. În aceste condiţii ele sînt hidrolizate mai repede decît triglicerida şi este puţin probabil că încercările de a prepara mono- sau diglicerida prin hidroliza parţială a grăsimilor cu apă, plus o urmă de catalizator acid sau alcalin, să se dovedească reuşită. Greutatea poate fi învinsă într-o măsură considerabilă prin folosirea glicerinei ca agent de hidroliză în locul apei, cu alte cuvinte prin efectuarea unei reacţii de reesterificare în locul unei hidrolize.

Această stare de lucruri poate fi rezumată ca un principiu general, şi anume: că acolo unde au loc reacţii în trepte într-un sistem eterogen lichid-lichid, formarea produsului final va fi favorizată dacă produsele intermediare sînt mai solubile în faza de reacţie decît în reactantul original. Rezultatul va depinde de reactivităţile relative ale compuşilor originali şi intermediari.

După cum se vede din cele de mai sus, deşi reacţiile considerate sînt foarte diferite (nitrare-hidraliză) problematica este comună şi determinantă pentru concepţia reactorului.

Concluzii

Examinarea planurilor de învățămînt și a conținutului cursurilor destinate studenților facultății de chimie industrială ne-au determinat să elaborăm cursul de „Aparate Speciale" ca un curs în care să se descrie teoria, calculul și construcția reactorilor chimici. Pe linia dezvoltării de la particular la general am reușit să adoptăm o clasificare a sistemelor de reacție care să permită o sistematizare satisfăcătoare a materialului care trebuie studiat. Această sistematizare, în extensiunea în care este practicată în cursurile pe care le predăm, nu a fost încă folosită în vreo lucrare tipărită. Fiind foarte recentă, ea este încă susceptibilă de multe îmbunătățiri.

Ținînd seamă de elementul de originalitate și noutate a cursului de reactori, desigur că mai este necesară o muncă serioasă de completare și perfecționare. Discuția întreprinsă în legătură cu acest curs va fi desigur foarte folositoare. O experiență didactică, de aproximativ cinci ani, ne-a arătat însă că metoda folosită este pedagogică și că oferă o posibilitate sigură de orientare a studenților într-o disciplină nouă a ingineriei chimice.

Sarcinile trasate de plenara din noiembrie 1958 a P.M.R., privind planul anual 1959 și planurile de perspectivă de dezvoltare a industriei chimice în țara noastră, impun ca școlile noastre să formeze specialiști de înaltă calificare, cu o bună pregătire teoretică și care să se adapteze ușor la probleme ridicate de tehnica nouă. După părerea noastră această cerință poate fi mai bine îndeplinită prin structura propusă a cursurilor de „Aparate Speciale".

Conf. ing. M. MARINESCU
Institutul Politehnic – Iași

În cele ce urmează vom încerca a arăta, cel puțin în parte, ceea ce trebuie să trateze disciplina denumită azi „Aparate și instalații speciale în industria organică".

Industria chimică se folosește de o serie de procese fizice ca : încălzire, evaporare, filtrare, distilare, uscare etc. care sînt comune aproape tuturor ramurilor industriei chimice. Aceste procese și aparatura respectivă sînt studiate la disciplina de cultură tehnică generală „Procese și aparate principale în tehnologia chimică".

În afara acestora, industria chimică organică se bazează pe o serie de procese în care are loc fie o transformare chimică, fie o prelucrare fizico-mecanică. Astfel, industriile ce se studiază la secția organică se bazează pe procese de nitrare, clorurare, sulfonare, reducere, aminare, esterificare, polimerizare, procese catalitice de contact etc. și în plus industria maselor plastice și a cauciucului, pe procese de amestecare, plastifiere, impregnare, presare, turnare prin injectare, extrudere, vulcanizare, formare etc.

Aceste procese nu se întîlnesc în celelalte ramuri ale industriei chimice și de aceea sînt specifice industriei organice.

Disciplinele tehnologice de specialitate tratează, între altele, gruparea complexă a acestor procese și determinarea parametrilor lor în vederea obținerii produselor respective, iar disciplina de „Aparate și instalații speciale în industria organică" tratează metodele de calcul, construcția și operarea aparatelor și mașinilor specifice acestor procese.

Deoarece în această disciplină trebuie să se trateze atît despre aparate, cît și despre mașini, denumirea de „Utilajul industriei chimice organice" ar corespunde mai bine conținutului. De altfel, această denumire a fost adoptată și în planurile de învățămînt din U.R.S.S.

Aparatele în care au loc reacții chimice se numesc reactori chimici, iar studiul lor trebuie împărțit în două părți. Prima parte care ar trebui numită : „Principiile generale de calcul, construcție și de operare a reactorilor chimici" s-ar putea împărți la rîndul ei în trei capitole, și anume :

Cap. I. *Construcția reactorilor chimici și a detaliilor lor.* În acest capitol urmează să se studieze, pe paragrafe, factorii determinanți în construcția reactorilor chimici, alegerea materialelor de construcție, funcție de factorii anterior studiați și tehnologia construcției reactorilor chimici și a detaliilor lor.

Cap. II. *Dimensionarea reactorilor chimici.* Fără a mai repeta ecuațiile fundamentale ale termodinamicii și ale cineticii chimice, conversiile la echilibru și ecuațiile de viteză de reacție care se studiază la disciplina de Chimie Fizică, bazați însă pe elemente de cinetică chimică inginerească, se va studia pe paragrafe, dimensionarea tehnologică a reactorilor chimici periodici și continui (atît pentru reacții în fază omogenă, cît și pentru reacții în fază eterogenă), schimbul termic în reactorii chimici periodici și continui și dimensionarea mecanică a reactorilor chimici.

Cap. III. *Instalațiile anexe și operarea reactorilor.* În acest capitol se va trata despre instalațiile de depozitare și transport a materialelor, dispozitivelor de alimentare și descărcare a reactorilor chimici, aparatele de măsură, control și reglare automată.

Partea a doua, care ar urma să se numească : „Reactori chimici specifici industriei organice" trebuie împărțită în atîtea capitole cîte procese chimice unitare se întîlnesc în industria organică. Fiecare dintre aceste capitole trebuie să cuprindă o scurtă caracterizare a procesului, necesară pentru studiul construcției

reactorilor, construcția principalilor reactori chimici în care se efectuează procesul respectiv, insistînd asupra criteriilor de alegere pentru o funcționare cît mai rațională în condițiile specifice cazurilor concrete, precum și studiul unor probleme legate de bilanțul termic al reactorilor respectivi.

Studiul reactorilor chimici specifici trebuie să fie pătruns de necesitatea trecerii la metodele de producție progresive continue, să sublinieze necesitatea organizării proceselor continue și să arate diferitele variante ale construcției reactorilor chimici. De asemenea, să analizeze factorii care influențează construcția reactorilor respectivi, pentru a da posibilitatea studenților să rezolve independent problemele privind construcția lor și să aprecieze critic construcția celor existenți.

Partea a treia pe care ar urma să o numim : „Mașini pentru prelucrarea maselor plastice și a cauciucului", de asemenea, trebuie împărțită în atîtea capitole cîte procese de prelucrare fizico-mecanică se întîlnesc în industria maselor plastice și a cauciucului. În fiecare din aceste capitole se va da construcția generală a mașinilor respective, metodele de calcul pentru principalele elemente de mașini, calcule care permit să se analizeze funcționarea mașinii, dispozitivele de reglare și siguranță și, de asemenea, aparatele de măsură și control.

O atenție deosebită se va acorda organizării procedeelor de producție continuă, dispozitivelor pentru mecanizarea și automatizarea procedeelor și problemelor privind protecția muncii, subliniind particularitățile constructive care asigură efectuarea muncii în condiții de securitate.

Studiul acestor mașini trebuie făcut astfel încît să dirijeze gîndirea studenților pe calea concepției de noi metode avansate de producție și de noi mașini.

Acest plan de tratare a materiei este apropiat de planurile respectivelor discipline predate în învățămîntul superior din U.R.S.S., planuri bazate pe o experiență de peste 25 de ani.

Ordinea tratării capitolelor primei părți corespunde în mare măsură cu ordinea normală a proiectării reactorilor chimici, iar ordinea tratării capitolelor părții a doua este în funcție de frecvența respectivelor procese în industria organică, dar este influențează în cazuri excepționale de unele asemănări constructive ale unor aparate destinate unor procese chimice diferite. În ceea ce privește ordinea tratării capitolelor părții a treia, aceasta ține seamă, pe cît posibil, de ordinea tehnologică a succesiunii proceselor de prelucrare din industria maselor plastice și a cauciucului. Prin aceasta se face o mai bună legătură cu disciplinele tehnologice de specialitate, ceea ce ușurează mult studiul materiei de către studenți.

Conf. ing. I. CURIEVICI
Institutul Politehnic — Iași

Alcătuirea programei cursului de „Aparate și instalații speciale în industria anorganică" prezintă o serie de dificultăți, legate în primul rînd de faptul că industria anorganică cuprinde un număr foarte mare de fabricații diferite. Chiar dacă convenim să nu luăm în considerare fabricarea produselor anorganice de mai mică importanță și reținem numai industria acidului sulfuric, a sodei calcinate, a îngrășămintelor minerale și industriile electrochimice — cîmpul industriei anorganice rămîne foarte întins și variat. Din această cauză este imposibil ca în cursul de aparate și instalații speciale din industria anorganică să se trateze în amănunt — așa cum se face de pildă în cursul corespunzător pentru industria celulozei și hîrtiei — întregul utilaj al acestor industrii.

O anumită delimitare a sarcinilor cursului rezultă însă din însăși denumirea lui, în care se subliniază că el se referă numai la aparatele și instalațiile speciale. Ca urmare, cursul nu trebuie să trateze aparatele și instalațiile în care se efectuează operații mecanice și fizice studiate în cadrul cursului de „Procese și aparate în industria chimică". Este drept că, la o analiză mai atentă, această concluzie nu este studiată la cursul de procese și aparate în atît de lipsită de echivoc cum pare la prima vedere. Ca să dăm un singur exemplu : ar fi greșit să socotim că în cursul de aparate, instalația de distilare din industria sodei calcinate poate lipsi pe temeiul că distilarea este studiată în cursul de procese și aparate în industria chimică. Particularitățile procesului de distilare din industria sodei calcinate și ale aparaturii în care el se realizează, impun, pentru formarea unui specialist, tratarea specială a acestei probleme în mod unitar.

Ținînd seamă de cele de mai sus, se poate considera că programa cursului la care ne referim, trebuie să cuprindă reactorii chimici cei mai caracteristici din principalele industrii organice, precum și unele aparate de tip special în care se realizează procese mecanice și fizice (aparatură specială de absorbție, distilare, uscare etc.). Totodată, este necesar să fie inclus utilajul mecanic legat de transportul și depozitarea substanțelor solide, utilaj care joacă un rol deosebit de important în industria anorganică.

În ce privește modul cel mai rațional de a trata problemele enumerate, pot fi puse în discuție trei soluții :

a) Prima soluție ar fi ca tratarea aparaturii indicate mai sus să se facă pe industrii : aparatura specială din industria acidului sulfuric, aparatura specială din industria sodei calcinate etc. Soluția aceasta prezintă avantajul

tratării unitare a utilajului unei anumite industrii și permite punerea în evidență a unității lui funcționale. Pe de altă parte însă, ea privează cursul, în special în ceea ce privește reactorii chimici, de forța, conciziunea și claritatea soluțiilor generale. În plus, pe calea aceasta pot fi atacate numai cîteva industrii, creînd studenților dificultăți încă la pregătirea proiectelor de diplomă, ale căror subiecte se înscriu numai rareori în domeniul marii industrii anorganice. Chiar dacă ar fi adecvată în cazul unei specializări mai restrînse (de pildă în cazul unei secții de specializare în industria azotului), soluția tratării aparaturii speciale numai pe industrii se vădește nerațională în cadrul actualelor secții de industrii anorganice.

b) A doua soluție, adoptată de programa propusă recent de o comisie din Ministerul Învățămîntului și Culturii, constă în gruparea reactorilor chimici și a utilajului de transport în tratări generalizate, exemplificîndu-se fiecare caz particular cu aparatele corespunzătoare mai importante din industria anorganică. Noțiunea de reactor chimic este luată aici în înțelesul cel mai general, care include reactorii chimici în sens restrîns; cuptoarele în care au loc reacții chimice, aparatura în care se desfășoară procese de chemosorbție etc. Soluția aceasta valorifică cele mai recente progrese ale teoriei reactorilor, permite o organizare clară a materialului expus și dă studenților un instrument foarte eficace pentru atacarea unor probleme noi. Am dori să subliniem însă că la realizarea acestui program există pericolul unei distanțări de concret. Astfel, reactorii pentru oxidarea bioxidului de sulf, de exemplu, nu trebuie să fie tratați numai la nivelul necesar exemplificării teoriei, ci în toate amănuntele și caracteristicile lor constructive și funcționale. Cu alte cuvinte, credem că în cadrul acestei programe, aparatura specială trebuie să apară nu ca o exemplificare la teoria reactorilor, ci ca adevăratul obiect al cursului căruia teoria reactorilor îi servește ca unul din instrumentele de lucru.

c) Cea de-a treia soluție pe care am încercat-o în ultimii ani în cursul predat la Facultatea de Chimie Industrială de la Institutul Politehnic Iași are un caracter mixt; s-a tratat ca un capitol general utilajul de transport și depozitare și apoi aparatura caracteristică din marea industrie anorganică, cu generalizări preliminare ori de cîte ori a fost cazul. De exemplu, înainte de studiul sobei de contact pentru oxidarea bioxidului de sulf, s-au dat elemente de calcul al reactorilor; înainte de studiul coloanei de sinteză a amoniacului, elemente de calcul al aparaturii de presiune înaltă etc.

La o analiză atentă a conținutului celor două programe se vede că deosebirile dintre soluțiile a doua și a treia nu sînt esențiale. Deși soluția a treia permite o tratare mai strîns legată de industria anorganică, avantajul cuprinderii într-un sistem unic al reactorilor din această industrie ne face să considerăm preferabilă soluția a doua, cu precizările făcute mai sus, și unele propuneri și observații pe care le dăm în cele de urmează.

Astfel, în programa propusă de Ministerul Învățămîntului și Culturii nu ni se pare necesară expunerea teoriilor moderne ale catalizei, care constituie un obiect de studiu al altor cursuri. De asemenea, subtitlul „Exemple din diferite capitole" ar trebuie înlocuit cu subtitlul „Reactori de tipul ... în industria anorganică" spre a sublinia caracterul special al cursului. În sfîrșit, tratarea diferiților reactori ar trebui dezvoltată în unele cazuri; așa de exemplu, în studiul reactorilor pentru oxidarea bioxidului de sulf, ar trebui incluși reactorii cu schimb intern de căldură, cu schimb intermediar de căldură, cu pat fluidizat etc.

În legătură cu importanța mereu crescîndă a fluidizării în industria anorganică, ar fi necesară o expunere concisă dar sistematică și mergînd pînă la calculul de proiectare a instalațiilor de fluidizare. Realizările recente din industria noastră anorganică constituie un argument în plus în favoarea introducerii unui asemenea capitol.

Capitolul intitulat „Operarea reactorilor" nu ni se pare strict necesar. Este preferabil să se trateze operarea reactorilor studiați în parte, studiindu-se în cazurile adecvate problemele respective de automatizare.

În sfîrșit, capitolele „Măcinare" și „Clasarea mecanică" sînt prevăzute și în programa cursului de aparate și instalații în industria chimică. Evident, problema locului acestor capitole trebuie discutată într-un cadru mai larg, dar suprapunerea trebuie oricum eliminată.

La capitolele incluse în programa la care ne referim, propunem să se mai adauge încă două capitole. Un capitol pe care l-am intitula „Probleme speciale de distilare" și care ar cuprinde: calculul coloanei de concentrare a acidului azotic diluat, calculul instalației de concentrare a acidului sulfuric diluat, a instalației de distilare din industria sodei calcinate, este justificat de importanța, frecvența și caracterul specific al acestor trei procese de distilare din industria anorganică. Cel de-al doilea capitol pe care-l propunem este „Depozitarea solidelor, lichidelor și gazelor", destinat să dea studenților cunoștințe extrem de necesare, atît pentru elaborarea proiectelor de an și de diplomă, cît și pentru activitatea lor viitoare ca ingineri.

Cu observațiile expuse mai sus, socotim adecvată și întrutotul la nivelul științei și tehnicii moderne programa cursului de „Aparate și instalații speciale în industria anorganică", propusă de Ministerul Învățămîntului și Culturii.

Prof. dr. I. REICHEL
Institutul Politehnic — Timişoara

În timp ce toate disciplinele tehnologice sînt bine definite şi cu programe analitice alcătuite, fără divergenţe însemnate, există încă discuţii cu privire la titlul, caracterul şi conţinutul cursului de „Aparate şi instalaţii speciale în industria organică".

Această discuţie nu este întîmplătoare şi este purtată în mai multe ţări, cu învăţămînt de specialitate avansat, pentru că disciplina poate fi prezentată şi studiată mai ales din două puncte de vedere, ambele folositoare.

Problema care se pune este : care metodă este mai eficientă şi mai didactică, în sensul progresului.

Se poate prezenta şi studia materialul pe baza clasificării după principiul chimic al procedeelor fundamentale, şi anume : procedee fundamentale simple (cum sînt de pildă : sulfonarea, nitrarea, halogenarea etc.), procedee fundamentale indirecte (cum sînt de pildă reducerea, aminarea, hidroxilarea, alchilarea etc.), procedee fundamentale de condensare (cum sînt de pildă : Friedel-Craffts, carboxilarea, policondensarea etc.) şi procedee fundamentale catalitice de contact (oxidarea etc.). În cadrul fiecărui capitol se prezintă aspectele teoretice, tehnologice şi economice ale procedeului fundamental, după care urmează caracterizarea aparatului principal (forma aparativă şi a procesului, materiale de construcţie, problema de agitare şi momente principale ale problemei termice).

Acest mod de prezentare permite păstrarea unei linii generale şi comune de înaltă principialitate, fără a intra în amănunte obositoare şi inutile, iar descrierea unor procese individuale se limitează la puţine exemple deosebit de tipice. În acelaşi timp, se poate constata, poate cu oarecare surpriză la prima vedere, că în felul acesta devine posibil şi un studiu raţional al reactorilor, procedeele fundamentale simple executîndu-se în general în condiţii de temperatură şi presiune moderate, cele indirecte mai mult la presiuni ridicate, iar cele catalitice de contact caracterizîndu-se prin temperaturi mai înalte şi prin unele momente aparative deosebite.

Această prezentare unitară a aspectelor teoretice, tehnologice, economice şi aparative ale proceselor fundamentale contribuie în mare măsură la formarea gîndirii chimice inginereşti, fără îndoială un scop fundamental al procesului complex de pregătire a cadrelor noastre inginereşti.

O altă posibilitate de prezentare a materialului este fundamental diferită şi se bazează pe un principiu pur aparativ, după anumite caracteristici ale reactorilor. O astfel de programă analitică a fost propusă de tov. conf. R. Mihail din Bucureşti, încă în anul 1955, luînd drept criteriu de prezentare starea de agregare a mediului de reacţie. O sistematizare asemănătoare se regăseşte în cartea „Procese şi aparate în industria chimică", Edit. Tehnică Bucureşti 1959, cap. XVIII, referitor la utilaje pentru procese chimice, pag. 806—926. Se poate presupune că acest capitol interesant a fost redactat de acelaşi autor.

Punînd pe primul plan considerente pur aparative, aspectul chimic devine cu totul neunitar şi am considerat că această împrejurare constituie un dezavantaj didactic hotărîtor. Astfel, de exemplu, procedeul fundamental de reducere a nitroderivaţilor ar trebui să fie studiat după acest plan în patru capitole diferite. Alte exemple asemănătoare mai pot fi date.

Dacă nu pierdem din vedere faptul că sarcina principală a inginerilor chimişti constă în rezolvarea procedeelor fundamentale chimice şi nu a operaţiilor luate izolat şi că în Facultăţile de Chimie Industrială cursurile noastre se adresează viitorilor ingineri chimişti şi nu inginerilor constructori de maşini, am socotit şi socotesc că este mai bine ca principiul chimic să rămînă pe primul plan şi să nu fie sacrificat. Acest lucru cu atît mai mult cu cît ştim cu toţii că disciplina fundamentală de inginerie chimică „Procese şi Aparate" are la noi suficiente ore didactice la dispoziţie pentru prezentarea operaţiilor fundamentale în mod corespunzător, iar caracterizarea sistematică recapitulativă a reactorilor speciali este posibilă, după cum am văzut mai sus, şi în cadrul prezentării unitare a procedeelor fundamentale.

În cadrul unei consfătuiri în Minister, în 1958, am încercat (tov. R. Mihail, Bucureşti, Marinescu, Iaşi şi subsemnatul) să găsim o platformă comună, elaborînd un proiect de programă analitică, păstrînd titlurile principale aparative şi introducînd în conţinutul capitolelor principiul procedeelor fundamentale. Am stabilit în acelaşi timp că acest proiect reprezintă ansamblul cunoştinţelor necesare şi că accentul ce se pune asupra celor două aspecte importante la curs şi seminar să fie diferit.

Socotim că Ministerul Învăţămîntului şi Culturii a fost bine inspirat lăsînd să mai treacă un an experimental înainte de a lua o decizie definitivă şi sîntem convinşi că această discuţie publică va duce, de asemenea, la unele concluzii demne de a fi luate în consideraţie la definitivarea programei analitice.

După mulţi ani de experienţă didactică în acest domeniu şi după un an de confruntare a prevederilor proiectului de programă cu posibilităţile de realizare, am ajuns la convingerea că îmbinarea celor două aspecte importante ale problemei este posibilă, cu rezultate cît se poate de bune, procedînd în felul următor : desfăşurarea cursului după principiul chimic

al procedeelor fundamentale prezentînd în cadrul fiecărui capitol aspectele teoretice, tehnologice, economice şi aparative ale procedeului; desfăşurarea seminariilor executîndu-se după principii aparative, discutîndu-se problemele referitoare la materialele de construcţie pentru aparate chimice, la bilanţul de materiale şi bilanţul termic al proceselor chimice, la fluxul periodic şi continuu al proceselor tehnologice, la clasificarea şi caracterizarea reactorilor chimici în funcţie de starea de agregare a mediului de reacţie, la calculul tehnologic şi de rezistenţă a utilajelor şi, în sfîrşit, la proiectarea în ansamblu a instalaţiilor şi aşezarea raţională a aparatelor în instalaţii complexe.

În felul acesta, aceeaşi problemă se atacă în mod sistematic din două puncte de vedere diferite, iar discutarea aspectelor recapitulative în seminar îi obligă pe studenţi la o participare activă. După experienţa noastră, mai ales din ultimul an, rezultatele didactice sînt favorabile. Drept bibliografie de bază ne putem sprijini în mare parte pe cursul litografiat al subsemnatului (în parte apărut, în parte aprobat şi în parte încă în curs de redactare), cu privire la procedeele fundamentale, iar pentru partea aparativă recapitulativă, ce se discută la seminarii, se poate completa materialul existent cu o serie de date şi scheme utile după unele capitole din cartea citată.

Drept consecinţă a celor arătate mai sus, se recomandă şi schimbarea titulului disciplinei, în „Procedee fundamentale şi aparate speciale în industria organică" (credem că expresia de „Procedee unitare" nu este cea mai corespunzătoare, pentru că, după cum ştim, procesele nu sînt chiar unitare). Sperăm că observaţiile de mai sus vor contribui la alcătuirea unei programe analitice mai corespunzătoare pentru formarea cadrelor de ingineri chimişti, capabile să facă faţă posibilităţilor noastre industriale din ce în ce mai însemnate şi cu tehnicitate crescîndă, pentru ca aceste cadre să-şi poată aduce aportul la construirea socialismului în ţara noastră.

PRODUCŢIA DE MASE PLASTICE ŞI FIBRE SINTETICE ÎN R.D.G.

Prin realizările extraordinare ale muncitorilor, tehnicienilor şi inginerilor din R.D.G., producţia de mase plastice şi de fibre sintetice a crescut vertiginos în anii de după război. În anul 1957 producţia de mase plastice pe cap de locuitor a atins cifra de 6,5 kg, prin care R.D.G. ocupă al patrulea loc în lume. Au fost mărite pînă în prezent în special capacităţile de producţie ale fenoplastelor, ale aminoplastelor şi ale clorurii de polivinil, fiindcă sînt la dispoziţie materiile prime pentru aceste produse.

Pentru a putea mări în mod corespunzător sortimentul de mase plastice, respectiv pentru a putea produce în mod rentabil polietilenă, polipropilenă şi răşini poliesterice, trebuie să fie lărgită baza de materii prime. Acest lucru devine posibil prin folosirea materiilor prime petrochimice, care se vor obţine din ţiţeiul importat din U.R.S.S. În acest scop, se va înfiinţa o nouă rafinărie care va produce materii prime petrochimice pentru industria maselor plastice şi a fibrelor sintetice.

Planul de perspectivă prevede pînă în anul 1965 mărirea capacităţii de producţie a clorurii de polivinil de la 54 000 t/an (1958) la 120 000 t/an; a polistirenului de la 3 400 t (1958) la 20 000 t/an; a aminoplastelor de la 8 700 t (1956) la 50 000 t/an etc. Se prevede, de asemenea, pînă în anul 1965, între altele, o producţie de 50 000 t polietilenă, 35 000 t fenoplaste, 12 000 t acetat de polivinil, 6 000 t poliamide etc.

Prin luarea acestor măsuri se va atinge cifra de producţie de 16 kg mase plastice pe cap de locuitor.

Ţiţeiul folosit drept materie primă, în cantitate de 4 800 000 t, se va livra direct din U.R.S.S. în rafinărie, printr-o conductă.

Producţia de fibre artificiale celulozice a crescut, de asemenea, foarte repede între anii 1950–1957. În acest interval, de exemplu, producţia de mătase vegetală a crescut de la 900 t la 23 100 t, iar producţia de fibre scurte din celuloză a crescut de la 7 800 t la 117 600 t. Producţia actuală de fibre artificiale celulozice ce se cifrează la 8,3 kg pe cap de locuitor va creşte şi ea mai departe.

În ceea ce priveşte producţia de alte fibre sintetice, aceasta este actualmente relativ redusă. Din acest motiv se prevede mărirea producţiei de 4,6 ori pînă în anul 1965, faţă de producţia stabilită pentru anul 1960. Astfel, se vor produce 4 000 t/an fibre Perlon şi 10 000 t/an Lanon, care este un nou tip de fibră poliesterică. Producţia totală de fibre sintetice se va cifra la circa 30 000 t/an.

Prin munca susţinută a cercetătorilor şi prin ajutorul Uniunii Sovietice, industria chimică din R.D.G. se va dezvolta într-o măsură nemaiîntîlnită pînă în prezent în Germania.

O METODĂ NOUĂ PENTRU DOZAREA MICROGRAVIMETRICĂ A COBALTULUI ÎN PREZENȚA ALTOR ELEMENTE

Th. I. Pirtea și Margareta Dumitru

Metodele cunoscute pînă astăzi și utilizate pentru dozarea microgravimetrică a cobaltului se bazează numai pe metodele utilizate pentru dozarea macrogravimetrică a acestui element. Dintre acestea, menționăm: metoda de dozare sub formă de pirosulfat de cobalt $Co_2P_2O_7$ [1, 2], obținut prin calcinarea precipitatului de fosfat de cobalt și amoniu, metoda de dozare sub formă de antranilat de cobalt $Co(C_7H_6O_2N)_2$ [3], prin uscarea precipitatului la 120—130°C, metoda prin care cobaltul este precipitat cu α-nitrozo-β-naftol și dozat prin cîntărirea combinației $Co[C_{10}H_6O(NO)]_3 \cdot 2H_2O$, după uscare în etuvă la temperatura de 130°C [4], precum și sub forma combinației complexe $[Co(NH_3)_6][Co(NO_2)_6]$ [5, 6].

Pentru separarea și dozarea cobaltului în prezența nichelului se cunosc și mai puține metode microgravimetrice. Menționăm aici metoda prin care separarea se efectuează cu ajutorul etilendiaminei [7] sau al trietanolaminei [8], cînd nichelul precipită, iar cobaltul rămîne în soluție. Se separă astfel și apoi se dozează cobaltul, după una din metodele cunoscute.

În ultimul timp a fost instituită o metodă pentru dozarea macrogavimetrică a cobaltului sub forma combinației $[Co\ en_3][Co(NO_2)_6] \cdot H_2O$ [9], care poate fi utilizată atît cînd cobaltul se află singur în soluție, cît și în prezența nichelului și a altor elemente: Na, Ca, Sr, Ba, Mg, Cu, Hg, Zn, Mn, Pb, Ni.

Deoarece metoda instituită anterior pentru dozarea macrogravimetrică, prin cîntărirea directă a combinației $[Co\ en_3][Co(NO_2)_6] \cdot H_2O$ conduce la rezultate bune, chiar în prezența elementelor menționate mai sus, ne-am propus să o extindem și pentru dozarea microgravimetrică, mai ales fiindcă această metodă permite separarea și dozarea cobaltului în prezența nichelului.

Din dozările efectuate s-a constatat că metoda poate fi utilizată în acest scop.

Metoda, care este asemănătoare cu metoda macrogravimetrică, se bazează, în principiu, pe oxidarea în primul rînd a ionilor Co^{2+} la Co^{3+}, cu acid azotos, rezultat prin tratarea azotitului de sodiu cu acid acetic, chiar în soluția de analizat și apoi prin obținerea hexanitrocobaltiatului de sodiu $Na_3[Co(NO_2)_6]$.

Hexanitrocobaltiatul de sodiu format este apoi precipitat complet sub forma combinației insolubile, cristaline și de culoare galbenă, $[Co\ en_3][Co(NO_2)_6] \cdot H_2O$*) folosind ca reactiv precipitant combinația complexă $[Co\ en_3] \cdot Cl_3 \cdot 3H_2O$.

După filtrare, precipitatul poate fi spălat ușor cu o soluție diluată de reactiv, apoi cu alcool și eter absolut și uscat în exsicatorul de vid.

*) en = etilendiamină

Modul de lucru

Se ia într-un vas Emich, cu ajutorul unei microbiurete, 0,5—2 ml dintr-o soluție care conține 0,3—1,2 mg cobalt, sub formă de azotat sau clorură de cobalt. Se adaugă 0,2—0,3 g $NaNO_2$ pur, în stare solidă, se agită puțin, pînă la completa lui dizolvare, și se adaugă apoi 2—3 picături de acid acetic concentrat. Se mai agită din cînd în cînd, timp de cîteva minute, cînd ionii Co^{2+} sînt oxidați în Co^{3+}. Se adaugă apoi, puțin cîte puțin, un exces de azotit de sodiu pulbere, pînă ce se încetinește dezvoltarea de oxid de azot, iar azotitul cobaltic format trece complet în hexanitrocobaltiat de sodiu $Na_3[Co(NO_2)_6]$. După aceasta se adaugă 1—2 ml soluție saturată la temperatura obișnuită de $[Co\ en_3]Cl_3 \cdot 3H_2O$ și se mai agită ușor, timp de 5—10 min. Se formează un precipitat galben, sub forma unor ace mătăsoase, insolubile. Se lasă să stea o oră și apoi se filtrează.

Precipitatul și pereții interiori ai vasului se spală de 2—3 ori cu cîte 0,5 ml dintr-o soluție 0,1% de reactiv și apoi de 2—3 ori cu cîte 0,5 ml dintr-o soluție ce conține 6 ml alcool absolut și 4 ml apă distilată. Se spală apoi de 2 ori cu cîte 0,3 ml alcool absolut și de 3 ori cu cîte 0,5 ml eter absolut. Se usucă 10—15 min în exsicatorul de vid și se cîntărește. Factorul de transformare este 0,09957.

În tabela 1 se arată unele din rezultatele obținute cînd cobaltul se află singur în soluție; în tabela 2 sînt date rezultatele obținute cînd cobaltul se află în prezența nichelului, iar în tabela 3, cînd se află și în prezența altor elemente: Na, Ba, Ca, Cd, Cu, Hg, Mn, Zn, Ni.

Tabela 1

Nr. crt.	Soluție $Co(NO_3)_2$, ml	$[Co\ en_3][Co(NO_2)_6] \cdot H_2O$ cîntărit, mg	Co calculat, mg	Co găsit, mg	Diferență, mg
1	2,0	12,220	1,224	1,217	—0,007
2	2,0	12,230	—	1,220	—0,004
3	1,5	9,150	0,918	0,911	—0,007
4	1,5	9,140	—	0,910	—0,008
5	1,0	6,130	0,612	0,610	—0,002
6	0,5	3,050	0,306	0,304	—0,002

Tabela 2

DOZAREA MICROGRAVIMETRICĂ A COBALTULUI ÎN PREZENȚA NICHELULUI 0,001–0,02 g Ni $(NO_3)_2.4H_2O$

Nr. crt.	Soluție $Co(NO_3)_2$, ml	$[Co\ en_3][Co(NO_2)_6].H_2O$ cîntărit, mg	Co calculat, mg	Co găsit, mg	Diferență, mg
1	2,0	12,210	1,224	1,216	−0,008
2	1,5	9,160	0,918	0,912	−0,006
3	1,0	6,165	0,612	0,613	+0,001
4	0,5	3,040	0,306	0,303	−0,003

Tabela 3

DOZAREA COBALTULUI ÎN PREZENȚA Ni, Ba, Ca, Cd, Cu, Hg, Mn, Zn*)

Nr. crt.	Soluție $Co(NO_3)_2$, ml	$[Co\ en_3][Co(NO_2)_6].H_2O$ cîntărit, mg	Co calculat, mg	Co găsit, mg	Diferența, mg
1	1,0	6,130	0,612	0,610	−0,002
2	0,8	4,880	0,490	0,486	−0,004
3	0,5	3,040	0,306	0,303	−0,003
4	1,5	9,120	0,918	0,908	−0,010

*) În soluția de analizat s-au adăugat și 0,5–1 ml dintr-o soluție ce conținea ionii străini, în concentrație de 0,01 *n*.

Concluzii

1. Se propune o metodă nouă pentru dozarea microgravimetrică a cobaltului sub forma combinației complexe $[Co\ en_3]\ [Co(NO_2)_6]\cdot H_2O$.

2. Metoda propusă prezintă avantaje față de alte metode microgravimetrice, deoarece este rapidă și ușor de executat. Precipitatul se poate spăla cu alcool și eter absolut și cîntări de-a dreptul, după uscare, în exsicatorul de vid.

3. Metoda este precisă, deoarece combinația complexă folosită este greu solubilă și are o greutate moleculară mare. Factorul de transformare este 0,09957.

4. Metoda permite, fără nici o modificare, dozarea cobaltului atît în prezența nichelului, cît și în prezența altor elemente: Na, Ca, Ba, Cd, Cu, Hg, Mn, Zn.

BIBLIOGRAFIE

1. Strebinger R., Pollak J., Mikrochem., 1926, t. 4, p. 17.
2. Pollak J., Mikrochem., 1924, t. 2, p. 190.
3. Wenger P., Cimerman Ch., Corbaz A., Mikrochem. Acta, 1937, t. 2, p. 314; Mikrochem, 1939, t. 27, p. 85.
4. Hecht F., Korkisch F., Mikrochem. Acta, 1938, t. 3, p. 313.
5. Pirtea Th. I., Antonescu El., Revista de Chimie, 1957, t. VIII, nr. 9, p. 591.
6. Pirtea Th. I., Bucșan Polly, Analele Univ. „C.I. Parhon", București, Seria St. Naturii, 1957, nr. 16, p. 71.
7. Weingarten G., C.A., 1939, t. 33, p. 1623.
8. Raymond E., Compt., rend., 1935, t. 200, p. 1850; C.A., 1935, t. 29, p. 5038.
9. Pirtea Th. I., Dumitru Marg., Analele Univ. „C.I. Parhon", București, seria St. Naturii, 1959, nr. 21, p. 49.

MICRODETERMINAREA ALCALOIZILOR UTILIZÎND TITRAREA RADIOMETRICĂ

I. Sîrbu și P. Bebeșel

Laboratorul de preparare radioizotopi al I.F.A. — București

Dozarea alcaloizilor a fost tot timpul o preocupare serioasă. Acest lucru explică numărul mare de lucrări efectuate în domeniul respectiv.

Cu toate că metodele de dozare ale alcaloizilor sînt relativ multe, totuși dozarea lor a rămas o problemă importantă.

Dozările de alcaloizi s-au efectuat de foarte multă vreme și procedeele de dozare pot fi împărțite astfel: procedee gravimetrice, volumetrice și fizico-chimice [1].

Dintre toate metodele procedeul gravimetric este cel mai vechi; acest procedeu, recunoscut drept cel mai precis, este greoi; în anumite cazuri, răpește mult timp, iar la cantități mici dă naștere la erori.

Procedeul volumetric este mai expeditiv și se poate folosi la cantități mai mici, de aceea el a înlocuit repede procedeul gravimetric. Acest procedeu, efectuat clasic, prezintă unele lipsuri ce vor fi menționate mai jos [2].

Metodele fizico-chimice, mai noi, rezolvă unele probleme de dozare a alcaloizilor, însă în unele cazuri, nu sînt destul de expeditive, fiind mai mult sau mai puțin pasibile totuși de erori [3, 4, 5, 6].

În prezenta lucrare am căutat să găsim o metodă de dozare a alcaloizilor care să înlăture unele lipsuri existente în metodele clasice.

Dintre metodele clasice am considerat convenabilă metoda volumetrică și, de aceea, lucrările noastre au fost îndreptate în această direcție.

Este recunoscut faptul că utilizarea izotopilor radioactivi în general [7] și în operațiile de titrare, în special, au adus și continuă să aducă multe servicii valoroase în chimia analitică [8].

Utilizarea izotopilor radioactivi în această direcție a dat naștere unui nou domeniu — titrarea radiometrică — prezentînd avantaje față de titrarea obișnuită, continuînd să se afirme din ce în ce mai mult ca o metodă rapidă și precisă [9].

Dozarea volumetrică a alcaloizilor în mod curent se face prin două procedee: dozarea alcalinității alcaloidului, respectiv prin titrare, în prezența unui indicator, sau folosind un

reactiv de precipitare, măsurîndu-se volumul necesar pentru completa precipitare sau retitrînd excesul de reactiv după precipitare.

În ceea ce privește primul procedeu, dozarea alcalinității cu ajutorul unui acid titrat, metodă recomandabilă în special la cantități mari, pare uneori imposibilă prin lipsa unui viraj net al indicatorului, lucru care explică numărul mare de indicatori preconizați în această direcție [2].

Procedeul al doilea, folosind reacții de precipitare, este mai indicat decît primul, dar este mai complicat, necesitînd mai multe operații suplimentare, care iau mult timp și aduc erori în determinare.

Avînd în vedere posibilitățile pe care le oferă titrarea radiometrică, de a înlătura unele probleme legate de virarea indicatorului, precum și rapiditatea și precizia metodei la cantități mici, am căutat să stabilim o metodă radiometrică de dozare a alcaloizilor.

În această primă lucrare am pus la punct dozarea alcaloizilor ce se găsesc sub formă de săruri (clorhidrat, fosfat sau sulfat), forme întrebuințate în mod curent, deoarece solubilitatea alcaloizilor săruri în apă este foarte mare, iar bazele libere, ca atare, sînt foarte puțin solubile (unele chiar insolubile) [10].

Am tratat numai problema alcaloizilor săruri, dar procedeul propus se poate extinde și la celelalte baze organice care formează săruri de acest gen : anilina clorhidrat, anilina sulfat, anilina bromhidrat etc.

Cu toate că nu se titrează direct „alcaloidul", ci anionul sării respective, concentrația alcaloidului respectiv se poate deduce printr-un calcul simplu.

Deoarece soluția titrantă folosită este soluția de azotat de argint și ionul de argint este marcat cu radioizotopul Ag^{110}, metoda propusă de noi este o metodă radioargentometrică.

Titrarea alcaloizilor din forma clorhidrat

Principiul metodei. Alcaloizii de forma clorhidrat, ușor solubili în apă, tratați cu o soluție de azotat de argint, formează un precipitat voluminos de clorură de argint.

Avînd în vedere că tot clorul din molecula clorhidratului este ionizabil, am folosit această proprietate pentru dozarea lui și, indirect, dozarea alcaloidului respectiv. Ca precipitant am folosit o soluție activă de azotat de argint cu titrul bine cunoscut.

Titrul soluției active de azotat de argint s-a determinat tot pe cale radiometrică, printr-o metodă pusă la punct de autori, care este în curs de publicare.

Modul de lucru. Într-o eprubetă de centrifugă se ia un volum cunoscut dintr-o soluție de clorhidrat, peste care se adaugă acid azotic concetrat (volum cunoscut), astfel încît concentrația soluției în acid azotic să fie cuprinsă între 0,7 și 0,8 *M*. Este necesar a se păstra această concentrație pînă la echivalență, deoarece în aceste condiții se obțin rezultate optime. Pentru acest motiv, se lucrează cu soluții de azotat de argint concentrate, astfel încît să nu se producă variații mari de volum. După ce s-a adăugat cantitatea de acid azotic necesară, se procedează la titrare cu soluția activă de azotat de argint. După fiecare adaos de soluție de azotat de argint, eprubeta se agită pentru omogenizare și se centrifughează pînă la depunerea completă a precipitatului (aproximativ 1 min).

Cu ajutorul unei pare de cauciuc, se aspiră din soluția limpede de deasupra precipitatului un anumit volum, într-o spirală care înconjoară un contor gama conectat la o instalație de numărare (fig. 2) și se procedează la măsurarea (citirea) vitezei de numărare a pulsurilor notate în tabela 1.

Tabela 1

$AgNO_3$ adăugat, ml	Impulsuri la 3 min	Impulsuri la 1 min	$F_c = \frac{V_0 + V}{V_0}$	Impulsuri corectat
0,5	120	40	—	40
1,0	126	42	—	42
1,5	123	41	—	41
2,0	330	110	1,11	122
2,5	1 050	350	1,22	427
3,0	1 710	570	1,33	758
3,5	2 187	729	1,44	1 050

Observație. Factorul de corecție F_c se aplică tuturor citirilor efectuate după echivalență și pentru calcularea lui se ține seamă de volumul de soluție luat inițial în lucru, cît și de volumul de reactiv adăugat în cursul titrării. În cazul de față, factorul de corecție se aplică începînd cu citirea a patra și se calculează astfel : volumul inițial luat în lucru a fost de 3 cm^3 ; pînă la citirea a patra s-au mai adăugat 1,5 cm^3. Dacă volumul este 4,5 cm^3, volumul de reactiv ce se adaugă de fiecare dată este de 0,5 cm^3, iar factorul de corecție pentru citirea a patra este :

$$F_c = \frac{4,5 + 0,5}{4,5} = 1,11,$$ sau pentru celelalte citiri :

$$\frac{4,5 + 1}{4,5} = 1,22 ; \qquad \frac{4,5 + 1,5}{4,5} = 1,33 \text{ etc.}$$

După citire, lichidul aspirat se aduce din nou în soluție (tot cu ajutorul parei de cauciuc) și se adaugă aceeași cantitate de titrant, se centrifughează și se citește din nou. Se continuă cu adăugarea titrantului pînă ce se observă creșterea activității în soluție.

Pentru ca titrarea să fie bună sînt necesare minimum două citiri (respectiv două adaosuri de titrant), înainte de echivalență și cel puțin trei citiri după echivalență.

Menționăm faptul că la fiecare adaos de titrant, volumul soluției crește, ceea ce detemină introducerea unei corecții a numărului de pulsuri citite, prin înmulțirea lor cu un factor de corecție $F = \frac{V_0 + V}{V_0}$, în care V_0 este volumul inițial al soluției iar V — volumul de reactiv adăugat ; corecția este necesară deoarece măsurarea activității relative a soluției trebuie făcută de fiecare dată în condiții similare (observația făcută la tabela 1).

Din datele obținute se construiește graficul pulsurilor pe minut, funcție de mililitrii de soluție de azotat de argint adăugați. Din grafic, prin extrapolarea celor două drepte, punctul de echivalență (respectiv mg titrant), se găsește la intersecția lor. Graficul, în cazul ephedrinclorhidratului, se vede în fig. 1; pentru ceilalți clorhidrați, curbele sînt analoge.

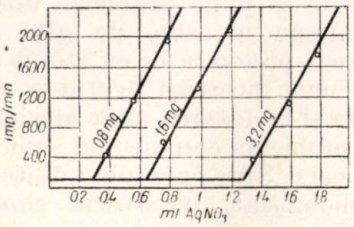


Fig. 1.

Calculul în alcaloid clorhidrat se face după formula:

$$G = V.m.X$$

în care:

G este mg alcaloid clorhidrat găsit;
V — volumul de titrant la echivalență;
m — mg argint/ml;
X — factorul ce se obține din raportul: $\frac{\text{moli alc. HCl}}{\text{moli de Ag}}$.

Tabela 2

Nr. crt.	Alcaloid sare	Luat, mg	Găsit, mg	Eroare	Eroare %
1	Ephedrinclorhidrat	3,200	3,191	0,009	0,28
		1,600	1,597	0,004	0,25
		0,800	0,803	0,002	0,37
2	Cocainclorhidrat	3,900	3,889	0,011	0,28
		1,300	1,297	0,003	0,23
		0,650	0,648	0,002	0,30
3	Papaverinclorhidrat	2,320	2,327	0,007	0,30
		1,160	1,156	0,004	0,34
		0,580	0,584	0,004	0,68
4	Novocainclorhidrat	2,884	2,878	0,006	0,20
		1,442	1,446	0,004	0,28
		0,721	0,719	0,002	0,28
5	Codeinfosfat	2,946	2,935	0,011	0,37
		1,964	1,950	0,044	0,83
		0,982	0,987	0,005	0,60
6	Chininsulfat	2,505	2,495	0,010	0,37
		1,670	1,675	0,005	0,30
		0,835	0,830	0,005	0,60
7	Strichninsulfat	2,736	2,798	0,012	0,42
		1,824	1,813	0,010	0,60
		0,913	0,906	0,007	0,76

Observație. În cazul codeinfosfatului, factorul de transformare F este: $\frac{\text{moli alcaloid}}{3 \text{ moli } AgNO_3}$, iar pentru sulfați este $\frac{\text{moli alcaloid}}{2 \text{ moli } AgNO_3}$.

În tabela 2 sînt date rezultatele obținute asupra unor clorhidrați, la rubrica eroare %, valorile trecute reprezentînd media valorilor pentru aceeași cantitate de probă pentru care s-au executat trei determinări.

Titrarea alcaloizilor din forma fosfat

Principiul metodei. La fel ca și în cazul clorhidraților, fosfații sînt ușor solubili în apă și, tratați cu o soluție de azotat de argint, formează un precipitat de fosfat de argint; această reacție, din cauza solubilității fosfatului de argint în mediu acid (pH < 7), mediu ce se realizează în cazul unui fosfat mono sau bibazic, titrarea trebuie executată la un pH alcalin (pH = 8), în felul acesta se neutralizează acidul azotic ce se formează în cursul titrării și reacția decurge cantitativ [11].

Modul de lucru. Se lucrează exact în aceleași condiții ca și în cazul clorhidraților, luîndu-se un volum cunoscut de alcaloid fosfat, care se alcalinizează slab cu o soluție diluată de hidroxid de sodiu, după care se începe titrarea cu azotat de argint.

În cazul fosfaților este nevoie de o agitare mai energică și centrifugare mai bună.

Rezultatele obținute asupra codeinfosfatului sînt redate în tabela 2, iar aspectul curbei este analog cu cel din fig. 1.

Titrarea alcaloizilor din forma sulfat

Principiul metodei. Și alcaloizii din forma sulfat pot să fie dozați prin precipitare cu azotat de argint, dacă se realizează condiția ca sulfatul de argint format să fie insolubil în mediul respectiv.

Încercările efectuate în mediu apos nu au dus la rezultate mulțumitoare, deoarece sulfatul de argint este parțial solubil în apă.

Într-o serie de încercări am efectuat titrarea în mediu alcoolic și neutralizat (pH = 7) și rezultatele au fost mulțumitoare, putînd în acest fel să titrăm și alcaloizii în forma sulfat.

Rezultatele încercărilor noastre sînt date în tabela 2.

Reactivi și aparatură

Soluția activă de azotat de argint a fost obținută prin iradierea unei cantități de azotat de argint în reactorul IFA, prin dizolvarea căreia s-a obținut o soluție de aproximativ $M/100$, cu titrul 0,001283.

Proba de azotat de argint a fost expusă unui flux de 10^{13} n/cm/s, timp de 10 ore; activitatea soluției cu care s-a lucrat a fost de aproximativ 3 000 pulsuri/min/ml.

Soluțiile de alcaloizi au fost preparate prin dizolvarea sărurilor corespunzătoare în apă și au fost titrate prin metode clasice.

În fig. 2 este redat dispozitivul de lucru utilizat de noi, care este deosebit de cele folosite curent în titrările radiometrice [12], dispozitiv care prezintă o serie de avantaje față de cele descrise în literatură. Acest dispozitiv de construcție simplă înlocuiește instalația de vid ce servește la aspirarea soluției, cu o simplă pară de cauciuc, iar cămașa de sticlă ce îmbracă contorul — cu o spirală mult mai ușor de realizat.

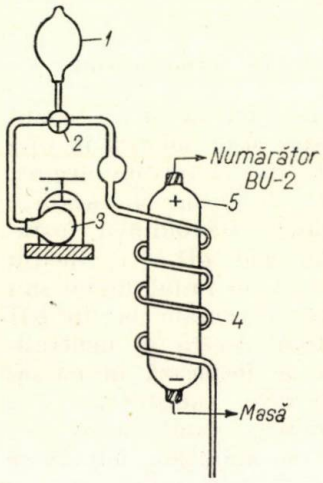


Fig. 2 :
1 — pară cauciuc pentru evacuarea soluției ; *2* — robinet cu trei căi ; *3* — pară pentru aspirare ; *4* — spirală capilară : *5* — contor tip MC—7.

Metoda centrifugării folosită de noi este foarte avantajoasă în acest caz, deoarece astfel am înlocuit filtrul necesar pentru separarea precipitatului de soluție, filtru ai cărui pori se înfundă ușor, iar în cazul precipitatelor foarte fine, acestea trec prin filtru și eronează măsurarea activității.

De asemenea, centrifugarea scurtează mult timpul de lucru, lucrîndu-se în eprubetă de centrifugă și nu în pahar, ceea ce dă posibilitatea să se întrebuințeze volume de soluții foarte mici (0,5—3 ml), permițînd în același timp și o dozare de cantități reduse.

În procedeul cu filtru, după adăugarea cantității de titrant, soluția din pahar trebuie puternic agitată cu un agitator electromecanic, agitare care, în cazul nostru, se realizează ușor în eprubetă, manual.

Am folosit o instalație sovietică de numărare, tip BU-2 și un contor cilindric tip MC-7.

Concluzii

După cunoștințele noastre, lucrarea prezentă constituie primul mod de titrare radiometrică aplicat la determinarea substanțelor organice în general și a alcaloizilor, în special.

Este o metodă rapidă, timpul de efectuare fiind de 25—30 min. Metoda este precisă, întrecînd exactitatea metodelor clasice existente pentru dozarea unor asemenea cantități ; precizia determinării este foarte mult mărită, deoarece nu mai intervine virarea indicatorului la punctul de echivalență (una din cauzele erorilor), soluția de titrare fiind ea însăși indicator, datorită activității sale.

Determinările noastre s-au efectuat pe alcaloizi săruri în stare pură, deoarece scopul propus a fost stabilirea condițiilor de lucru pentru fiecare grupă de alcaloizi săruri în parte ; metoda putînd fi aplicată și la determinarea oricărui alcaloid sare aflat în amestec cu alte substanțe, bineînțeles cu condiția să nu fie incluse în amestec substanțe ce conțin un anion care să precipite în mediul respectiv cu ionul argint. Faptul că prin prezenta metodă se dozează direct anionul și nu alcaloidul, ca atare, nu reduce din valoarea metodei, deoarece, după cum am arătat mai sus, forma de alcaloid sare este cea mai obișnuită ; în plus, se întîlnesc foarte multe cazuri de produse farmaceutice la care se pune problema dozării alcaloidului dintr-un amestec de alte substanțe ce nu afectează precipitarea cu azotat de argint.

În urma unor încercări efectuate, metoda se poate adapta și la dozarea unor alcaloizi săruri, în amestec, problema constituind subiectul unor cercetări în curs. Spre exemplu : dintr-un amestec de codeinfosfat, papaverin clorhidrat și strichninsulfat se poate doza numai clorhidratul, prin aducerea soluției la un anumit *p*H. Prin modificarea *p*H-ului, aducîndu-l la o valoare convenabilă, se poate doza codeinfosfatul și în cele din urmă strichninsulfatul.

În ceea ce privește metoda de lucru în acest caz, toate operațiile se execută în aceeași eprubetă, pe aceeași soluție, fără a fi nevoie de transvazări, separări de precipitate etc.

Metoda propusă de noi confirmă pe deplin posibilitățile de aplicare la noi în țară, a radioizotopilor în chimia analitică. Aceste posibilități sînt asigurate de rezultatele obținute, cît și de faptul că radioizotopii se pot produce în țară, iar pregătirea tehnică a cadrelor de specialiști este asigurată.

BIBLIOGRAFIE

1. Woith, Contribuții la dozarea alcaloizilor, Teză. București, 1938.
2. Ionescu A., Nouvelle méthode volumétrique de dosage des alcaloides. Extras din revista militară sanitară nr. 1—2, 1924.
3. Soboleva, Determinarea colorimetrică a papaverinei și a sărurilor sale. Aptecinoe Delo, 4, p. 37—39, 1955.
4. Haut G., Obemnii metod opredelenia cofeina v farmațevticeskih preparata. Aptecinoe Delo, nr. 1, p. 38, 1956.
5. Murea Larisa și Russu C., Determinarea pe cale fotometrică a cantităților mici de papaverină conținute în unele amestecuri medicamentoase. Farmacia, nr. 2, p. 131 1958.
6. Kudakova A. A., Kolicestvennoe opredelenie farmațevticeskih preparatov s primenenien ionoovnenih sorbentov, Aptecinoe Delo, nr. 4, p. 34, 1955.
7. Willard E. J., Apllication des radioisotopes dans les recherches et les analyses chimiques. Actes de la conference internationale de Genève, Août vol. XV, p. 27, 1955.
8. * * *, Acad. Nauk. S.S.S.R., Trudî comissii po analiticeskoi himii. Tom. IX, 1958.
9. Alimarin I. P., Emploi des isotopes radioactifs dans l'analyse chimique. Actes de la conférence internationale de Genève. Août vol. XV, p. 76, 1955.
10. ***, Farmacopeea Romînă, Ed. Medicală București, 1958.
11. Liteanu C., Chimie Analitică Cantitativă — volumetria. Ed. Tehnică, București, 1956.
12. Alimarin I. P., Gibalo I. M. și Sirokina A., Radiometric titration of rare elements. Jour. Appl. Rad. Isotopes, 2, p. 117—128, 1957.
13. Langer A., Radiometric titration with radioactive silver as and point indicator. Anal. chem. nr. 10, vol. 22, p. 1288, 1950.

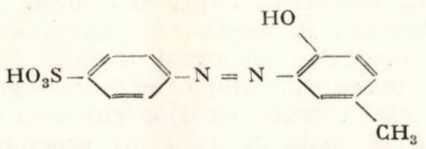
DETERMINAREA GRAVIMETRICĂ A Zr (IV) CU TROPEOLIN *O*

Gr. Popa, D. Negoiu şi Gh. Baiulescu

Studii sistematice asupra reactivilor organici ai Zr (IV) au fost efectuate de Feigl şi Kuzneţov.

Kuzneţov [1] a arătat că unii coloranţi monoazoici, care conţin grupa de atomi $-N = N-$ formează în soluţii de acizi minerali combinaţii greu solubile cu Zr (IV). Cele mai bune rezultate se obţin în cazul combinaţiilor care conţin o grupă hidroxil în poziţia orto faţă de grupa azo.

Un reactiv din această categorie este acidul 2-hidroxi-5-metil-azobenzen-4′-sulfonic

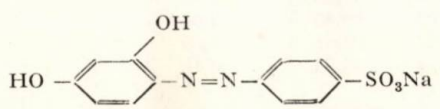


care dă o reacţie foarte sensibilă cu Zr (IV).

Din cauza compoziţiei neunitare a precipitatelor, în majoritatea metodelor de determinare gravimetrică a zirconiului, produsul de cîntărire este ZrO_2.

Din literatura de specialitate rezultă că numai foarte puţine metode permit determinarea gravimetrică a Zr (IV) prin cîntărirea directă a produselor obţinute. Pot fi menţionate: metoda cu 8-hidroxichinolină [2], cu acid mandelic [3] şi cu tartrazină [4].

În lucrarea de faţă se propune un nou reactiv pentru determinarea gravimetrică a Zr (IV), şi anume, sarea de sodiu a acidului 2,4-dihidroxi-azo-benzen-4′-sulfonic (Tropeolin *O*):



Din examinarea formulei acestui reactiv se constată că el conţine o grupă hidroxil în poziţia orto faţă de grupa azo. Reactivul se încadrează în grupa propusă de Kuzneţov [1].

Modul de lucru. Se lucrează cu o soluţie 0,2% de azotat de zirconil în apă, care conţine 0,006455 g Zr/ml.

La soluţia de azotat de zirconil, încălzită aproape de fierbere, se adaugă reactivul pînă la precipitare completă. Se filtrează pe un filtru cu bandă albă şi se spală bine cu apă caldă. Datorită compoziţiei neunitare, precipitatul se calcinează la ZrO_2.

Rezultatele determinărilor sînt date în tabela 1.

Tabela 1

REZULTATELE DETERMINĂRILOR

Nr. determinării	Volumul soluţiei de azotat de zirconil, ml	Zr prezent în probă, g	Zr găsit, g	Eroare, %
1	2,5	0,01614	0,01614	—
2	2,5	0,01614	0,01 14	—
3	5,0	0,03227	0,03235	+ 0,22
4	5,0	0,03227	0,03243	+ 0,49
5	6,0	0,03873	0,03879	+ 0,15
6	7,5	0,04840	0,04856	+ 0,33
7	10,0	0,06455	0,06455	—
8	15,0	0,09682	0,09698	+ 0,16

Eroarea determinărilor este de maximum 0,5%.

Pentru a verifica specificitatea reacţiei s-au făcut încercări calitative cu o serie de ioni.

În condiţiile noastre de lucru nu reacţionează următorii ioni: Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, Cu^{2+}, Ag^+, Be^{2+}, Mg^{2+}, Sr^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Al^{3+}, In^{3+}, Tl^+, La^{3+}, Ce^{4+}, Y^{3+}, Ge^{4+}, Pb^{2+}, VO_3^-, Bi^{3+}, Cr^{3+}, UO_2^{2+}, Mn^{2+}, Ni^{2+}, CO^{2+}, Pt^{4+}.

Ionii Fe^{3+} şi Pd^{2+} dau colorаţii brune.

Ionii Th^{4+}, Hg^{2+}, Sn^{4+} formează precipitate solubile în mediu slab acid.

Ionii SO_4^{2-}, $C_2O_4^{2-}$ şi tartrat impiedică reacţia.

Concluzii

Pe baza teoriei grupelor analitice funcţionale şi active se propune sarea de sodiu a acidului 2,4- dihidroxi- azo-benzen-4′-sulfonic (Tropeolin *O*) drept reactiv pentru determinarea gravimetrică a zirconiului. Reactivul prezintă o mare selectivitate. Produsul de cîntărire este ZrO_2.

BIBLIOGRAFIE

1. Kuzneţov V. I., J.P.H., 13, 1257, 1940.
2. Bălănescu Gh., Z. anal. Chem. 101, 101—108, 1935; C. A. 29, 5378, 1935.
3. Hahn R. B. şi Baginski E. S., Anal. Chim. Acta, 14, 45 — 7, 1956; C. A. 51, 7236 b, 1957.
4. Baiulescu Gh. şi Turcu L., Anal. Chim Acta. (sub tipar).

CONTRIBUŢII LA DOZAREA ARGINTULUI CA ELEMENT

Conf. I. Gh. Grecu

În literatura de specialitate sînt descrise numeroase metode de dozare a argintului pe căi gravimetrice, volumetrice, potenţiometrice, colorimetrice etc.

O parte din metodele gravimetrice şi colorimetrice de dozare a argintului folosesc reactivi organici.

În metodele de dozare gravimetrică a argintului cu ajutorul reactivilor organici, argintul se cîntăreşte ca atare după precipitarea sub forma unei combinaţii complexe şi calcinarea precipitatului format la argint metalic [1], fie prin cîntărirea directă a combinaţiei complexe obţinute, după o prealabilă uscare în etuvă la 110°C [2, 3, 4, 5, 6] sau spălare cu alcool, eter şi uscare în exicatorul de vid [7, 8, 9, 10, 11].

Argintul poate fi dozat, tot sub formă de argint metalic, prin reducerea ionului Ag^+, cu caracter oxidant $E_0 = 0{,}80$ V, cu diferiţi reducători de natură anorganică sau organică. Astfel, în literatură sînt descrise metode care folosesc ca reducători : Zn, Cd şi Al [12], hidrosulfitul de sodiu în soluţie amoniacală [13], acidul hipofosforos în prezenţa acidului acetic [14], clorhidratul de hidroxilamină [15], aldehida formică [16], acidul formic [17], cloral în soluţie puternic alcalină [18], sarea de sodiu a acidului anhidrometilencitraconic [19], urotropina [20], criogenina [21], ca şi diverşi hidraţi de carbon, în afară de metodele de reducere electrochimică, în soluţia acidă la 70°C sau în soluţie de cianură de potasiu la 30°C.

Metoda pe care o propunem se bazează pe reducerea argintului ionic la argint metalic, cu ajutorul amidopirinei (piramidonul). Reducerea are loc în mediu neutru.

Modul de lucru. În soluţia neutră care conţine ionii de argint, adusă la un volum de 10—20 ml, se adaugă un exces de soluţie de piramidon 5/150, aproximativ 8 ml la 0,10 g $AgNO_3$; se încălzeşte pe baia de apă, agitînd din cînd în cînd, timp de 30 min. După răcirea soluţiei, argintul metalic depus se filtrează printr-un creuzet filtrant A_2, M_2 sau G_4; aducerea argintului redus în creuzet cît şi îndepărtarea excesului de reactiv se face prin spălare de 3—5 ori cu apă distilată fierbinte; se spală apoi cu 4—6 ml alcool concentrat, apoi cu 4—6 ml eter; se filtrează sub vid, se usucă pînă la greutate constantă şi se cîntăreşte.

Exactitatea metodei a fost studiată pe cantităţi de argint variind de la 0,055 g la 0,18 g.

Cîteva din rezultatele obţinute sînt redate în tabela 1.

Metoda poate fi folosită şi la determinarea argintului alături de cupru şi plumb.

Se lucrează în aceleaşi condiţii, cu următoarea menţiune, în cazul dozării argintului alături de cupru : după aducerea argintului în creuzetul filtrant cu ajutorul apei distilate fierbinţi, se spală de 2—4 ori precipitatul cu 3—4 ml soluţie acid clorhidric 12—15%, pentru solubilizarea oxidului de cupru redus o dată cu argintul. În tabelele 2 şi 3 se dau cîteva rezultate obţinute la dozarea argintului alături de cupru, respectiv alături de plumb (tabela 2).

Tabela 1

Nr. det.	$AgNO_3$ cîntărit, g	Ag calculat, g	Ag găsit, g	Ag găsit, %	Eroare absolută faţă de M	Rezultatul calculului statistic matematic
1	0,08774	0,055715	0,05561	99,82	— 0,02	M = 99,84 %
2	0,11699	0,074288	0,07401	99,85	+ 0,01	S_M = 0,059
3	0,12829	0,081465	0,08152	100,07	+ 0,23	S = 0,187
4	0,14624	0,092860	0,09264	99,76	— 0,08	α = 0,95
5	0,17549	0,111440	0,11160	100,14	+ 0,30	A = 99,84 ± 0,13
6	0,20474	0,130010	0,12980	99,84	—	
7	0,23399	0,148582	0,14828	99,80	— 0,04	
8	0,28709	0,182246	0,18202	99,87	+ 0,03	
9	0,26523	0,167150	0,16623	99,45	— 0,39	
10	0,29248	0,185725	0,18524	99,74	— 0,10	

Tabela 2

Nr. det.	$AgNO_3$ cîntărit, g	$CuSO_4$ adăugat, g	Ag calculat, g	Argint găsit, g	Argint găsit, %	Eroare absolută faţă de M	Rezultatul calculului statistic matematic
1	0,10392	1,0	0,065895	0,06583	99,90	+0,12	M = 99,78
2	0,14212	1,0	0,090244	0,08967	99,36	—0,42	S_M = 0,101
3	0,13190	0,50	0,083755	0,08350	99,70	—0,08	S = 0,041
4	0,19248	1,0	0,122225	0,12226	100,03	+0,25	α = 0,95
5	0,19923	1,0	0,126509	0,12636	99,88	+0,10	A = 99,78
6	0,23260	0,50	0,147700	0,14778	100,05	+0,27	± 0,24
7	0,26501	0,50	0,168276	0,16760	99,60	—0,18	

La probele 3, 6 şi 7 s-a adăugat acetat de cupru.

Tabela 3

Nr. det.	$AgNO_3$ cîntărit, g	Pb acetat adăugat, g	Ag calculat, g	Ag găsit, g	Ag găsit, %	Eroare absolută faţă de M	Rezultatul calculului statistic matematic
1	0,14620	2,0	0,092831	0,009293	100,10	+0,22	M = 99,80 %
2	0,18410	2,0	0,116912	0,11689	99,98	+0,10	S_M = 0,098
3	0,25362	2,5	0,161044	0,16045	99,65	—0,23	S = 0,196
4	0,37866	2,5	0,240447	0,24007	99,82	—0,06	α = 0,95
							A = 99,88 ± 0,31

Concluzii

Metoda preconizată poate fi folosită la dozarea gravimetrică rapidă a argintului.

Reactivul folosit la reducerea ionului de argint este ieftin și ușor accesibil.

Ionii de plumb, cupru, ca și ionii metalelor cu potențiale normale negative, nu jenează determinarea; dozarea nu se poate efectua în prezența ionilor de mercur, aur, clor, brom iod.

Lucrarea a fost efectuată în Laboratorul de Chimie Anorganică al Facultății de Farmacie, Cluj.

BIBLIOGRAFIE

1. Berg R., Z. anal. Chem., vol. 115, p. 204, 1938.
2. Kuraš M., Chem Obzor, 1938, vol. 13, p. 95; C. A. 1939, vol. 33, p. 94.
3. Ubaldini Ivo, Nebbia L., Ann. chim, Roma, 1951, vol. 41, p. 181 C. A. 1951, p. 8 399.
4. Tarasevich N. I., Vestic Moskov., Univ., 1948, vol. 3, p. 10 161; C.A. 1950, p. 5 759.
5. Wenger P. E., Monnier D., Bessoz Z., Anal. Chim. Acta, 1949, vol. 3, p. 660; C. A. 1950, p. 6338.
6. Feigl F., Pollak I., Mikrochemie, 1926, vol. 4, p. 185; C.A. 1927, vol. 21, p. 2637.
7. Spacu G., Spacu P., Z. Anal. Chem. 1932, vol. 90, p. 182,
8. Spacu P., Z. Anal. Chemie, 1935, vol. 103, p. 370.
9. Spacu P., Hlevca M., Comunicările Academiei R.P.R., 1953, vol. III, nr. 5—6.
10. Spacu G., Antonescu El., Revista Universității „C. I. Parhon", 1956.
11. Spacu P., Pirtea Th., Revista de Chimie, 1956, nr. 8, p. 481.
12. Carnot și Tarugi, Gazz. Chim. Italian, 1903, vol. 33, nr. 2, p. 223.
13. Seyewetz și Bloch, Bull. Soc. Chim. Paris. 1906, nr. 35, p. 293—297.
14. Mawrow și Mollow, Z. anorg. Chem. 1909, nr. 61, p.96.
15. Lainer, Monatsheft, 1891, nr. 12, p. 639.
16. Taran E. R., C. A. 1936, vol. 30, p. 7487.
17. Quartarolli A., C. A. 1912, vol. 6, p. 1417.
18. Hostwagner, Z. anorg. Chem. 1913, nr. 52, p. 17.
19. Vanino L., Guyot O., Arch. Pharm., 1926, vol. 264, p. 98.
20. Cosma S., Ristici I., Studii și cercetări științifice. Acad. R.P.R., Filiala Cluj, 1955, seria I, nr. 3—4, p. 131.
21. Grecu I., Revista de Chimie (în curs de apariție).

CONTRIBUȚII LA TEHNOLOGIA TETRACICLINEI

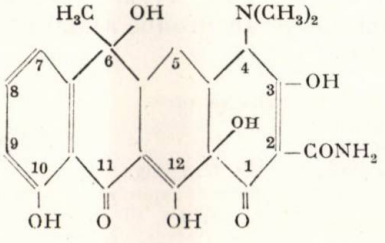
EXTRACȚIA CU SOLVENȚI

I. Nistor, W. Untermann, C. Chiriac, Al. Sauciuc, în colaborare cu S. Zingher-Schwartz, R. Doneț și M. Rusan

Institutul de Cercetări Chimico-Farmaceutice—Filiala Iași

Tetraciclina, antibiotic cu un larg spectru antibacterian, a fost obținută prima dată în octombrie 1952. Fabricarea pe scară industrială a început în ianuarie 1955 [1].

Formula structurală a tetraciclinei este: 4-dimetilamino-1,4,4*a*,5,5*a*,6,11,12*a*-octahidro-3,6,10,12,12*a*-penta-hidroxi-6-metil-1,11-dioxo-2-naftacen-carboxamidă.



Tehnologia actuală cunoaște trei căi de obținere a tetraciclinei, și anume:

— dehidrogenarea catalitică a 7-clortetraciclinei;

— biosinteza directă, folosind un actinomicet (*Streptomyces fradiae*) care produce tetraciclina;

— biosinteza dirijată, folosind o tulpină de *Streptomyces aureofaciens* producătoare de clortetraciclină.

În institutul nostru s-a studiat producerea tetraciclinei prin acest din urmă procedeu [2].

Izolarea antibioticului din soluția nativă se poate realiza prin absorbție pe materiale absorbante și rășini schimbătoare de ioni, prin precipitarea tetraciclinei sub formă de complecși cu metale sau prin extracție cu solvenți organici. În lucrarea de față ne ocupăm de obținerea tetraciclinei pure prin extracția cu solvenți.

Literatura de specialitate cuprinde date foarte succinte. Menționăm, în primul rînd, o lucrare poloneză [3], care expune o schemă de extracție a tetraciclinei din soluția nativă cu acetat de butil la *p*H = 8,8, folosind detergentul „Bacfor F. T.". După reextracția în apă acidulată, tetraciclina este precipitată sub formă de clorhidrat. Unele brevete [4] indică extracția cu butanol sau metil-izobutil-cetonă, la *p*H = 8,5, urmată de evaporarea la volum redus și precipitarea cu „Skellysolve C" a tetraciclinei brute, care apoi se purifică. Alte brevete [5] folosesc extracția cu acetat de etil la *p*H = 8,5, urmată de trecerea în apă a antibioticului la *p*H = 1,7 și precipitarea tetraciclinei bază cu 780 U.I/mg. Extracția cu acetat de butil este utilizată cu succes la extracția clortetraciclinei [6] sau tetraciclinei [7] din lichidele de fermentație.

Pentru a preveni precipitarea tetraciclinelor în timpul extracției este necesară îndepărtarea ionilor metalici polivalenți [8, 9, 10]. Se folosesc în acest scop și agenți complecsanți, care mențin în soluție urme de metale.

Partea experimentală

Conținutul în tetraciclină al soluției native și al fazelor intermediare a fost determinat prin metode elaborate anterior [11].

Decalcificarea soluției native. Precipitarea optimă a ionilor de calciu din soluția nativă, are loc prin acidularea cu acid oxalic și adăugare de amoniac pînă la *p*H = circa 3.

Depigmentarea soluției native. Înlăturarea pigmenților și parțial a balastului proteic s-a efectuat pe baza faptului că, la anumite *p*H-uri, precipitarea decurge fără antrenarea antibioticului (tabela 1).

Tabela 1

PRECIPITAREA PIGMENȚILOR ȘI A PROTEINELOR LA DIFERITE VALORI DE *p*H

*p*H	Soluție nativă, (γ/ml)		Precipitat	Pierderi, %
	înainte de depigmentare	după depigmentare		
2	1 200	1 200	—	0
3	1 200	1 200	—	0
4	1 200	1 140	+	5
5	1 200	984	++	18
6	1 200	540	+++	45

Deoarece o mică depășire a *p*H-ului produce pierderi însemnate de antibiotic, iar filtrarea acestui balast decurge greu, s-a renunțat la această operație. Totuși, în unele cazuri (fermentații anormale), depigmentarea este obligatorie.

Tratarea soluției native cu agent tensioactiv se face în scopul reținerii în soluție a proteinelor, ușurînd astfel extracția. Am utilizat în acest scop catexolul (bromură de cetil piridină) [6, 12] 0,1% față de soluția nativă. Ca agenți complecsanți, adăugați înaintea tratării cu catexol, am experimentat cu rezultate bune acidul citric și sarea de Na a acidului etilendiamin-tetraacetic (2 g, respectiv 1 g la 1 litru soluție nativă). Se obține astfel o separare netă a fazelor, fără formarea unui depozit galben-brun ca în cazul lucrării citate [3].

*Extracția propriu-zisă. p*H-ul optim de extracție este 8,5, raportul soluție nativă/ acetat de butil fiind 10 : 1.

Făcînd bilanțul de materiale, am observat că antibioticul extras în solvent, adunat cu pierderile din apele mame, însumează doar 60—65% din cantitatea inițială de antibiotic. Din aceste motive am cercetat inactivarea tetraciclinei din soluția nativă la *p*H alcalin (tabela 2).

Din datele acestei tabele reiese că după două ore, la *p*H 8,0—9,0, tetraciclina se inactivează în proporție de circa 17%. Diferența de 18% din bilanțul de materiale se datorește probabil acțiunii de incativare, produsă de catexol, al cărui efect de inactivare asupra penicilinei este cunoscut [12].

Tabela 2

INACTIVAREA ÎN TIMP A TETRACICLINEI ÎN MEDIUL ALCALIN

*p*H	60 minute		120 minute	
	Concentrația, γ/ml	Pierderi, %	Concentrația, γ/ml	Pierderi, %
5	1 200	—	1 200	—
6	1 200	—	1 200	—
7	1 176	2	1 080	10
8	1 056	12	1 000	16
9	1 030	14	990	17

Din faza organică, tetraciclina este reextrasă în apă, la *p*H = 2 (acidulare cu H_2SO_4 10%), raportul dintre faze fiind același. Din concentratul apos, tetraciclina brută se precipită prin neutralizare cu NaOH soluție 20%. Produsul are culoare galbenă, miros caracteristic, activitatea biologică 840 U.I./mg, reziduul la calcinare fiind 5,5%.

Purificarea produsului obținut. Cercetările farmacologice au arătat că produsul brut este toxic pentru animalele de laborator. În vederea îndepărtării factorilor toxici am continuat cercetările, atît pe linia purificării concentratului apos înainte de precipitarea bazei, cît și pe linia purificării bazei brute. Prin agitarea concentratului apos cu cloroform se obține după precipitare un produs netoxic. Acest procedeu are însă dezavantajul formării unei emulsii rezistente.

Purificarea tetraciclinei brute anhidre s-a făcut prin solvirea sa în butanol, reextracție în apă acidulată și ridicarea *p*H-ului la 6—6,5 cu NaOH soluție 10% (vezi schema).

Se obține astfel un produs avînd următoarele caracteristici :

Aspect : pulbere galbenă-aurie.
Miros : absent.
Toxicitate : lipsă.
Activitate biologică : 920 U. I./mg.
Tetraciclină : 93% (5,96% N raportat la substanța uscată).
Clortetraciclină : 1,7% (0,13% Cl raportat la substanța uscată).
Umiditate : 2,2% (3 ore uscare la 80°C în vid).
Reziduul la calcinare : 3,2% (raportat la substanța uscată).
Solubilitatea în alcool etilic : circa 1/100.
Solubilitate în apă : circa 1/3 000.
Solubilitate perfectă în HCl : *n*/10.
Randamentul total este de 37,5% față de soluția nativă.

Discutarea rezultatelor

În condițiile utilizării unei aparaturi de extracție adecvate, randamentul total va putea fi îmbunătățit prin : micșorarea duratei de

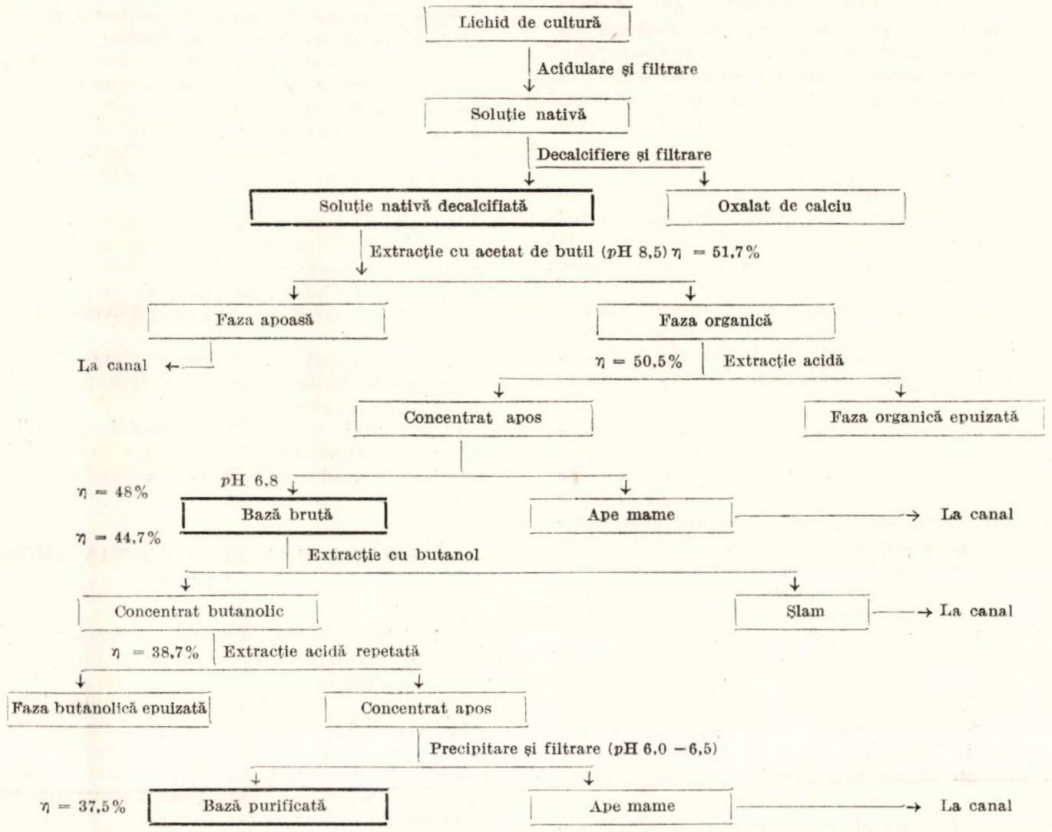
contact al antibioticului cu mediul alcalin, mărirea eficacității extracției și îndepărtarea completă a urmelor de solvenți organici din concentratele apoase.

Schema tehnologică stabilită este relativ simplă și, în mare măsură, selectivă; în timp

Concluzii

Schema tehnologică stabilită, relativ simplă, folosește materii primei indigene, cu excepția catexolului. Randamentul total ar putea fi îmbunătățit în cazul transpunerii pe scară industrială. Produsul finit corespunde cerin-

SCHEMA PROCESULUI DE OBȚINERE A TETRACICLINEI PRIN EXTRACȚIE CU SOLVENȚI



ce conținutul de tetraciclină din soluția nativă reprezintă 80% din principiul activ, produsul finit conține 93% tetraciclină. Imbogățirea în tetraciclină se produce treptat, în tot decursul procesului.

ței farmacopeice [13,14] în privința conținutului de antibiotic. Pentru cazuri speciale (standarde, etaloane etc.) produsul poate fi ușor purificat [15], permițînd obținerea unei tetracicline cu circa 975—1 000 U.I./mg.

BIBLIOGRAFIE

1. Dowling F. H., Tetracycline-Medical Enciclopedia, Inc. New-York, 1955.
2. Belousova I. I. și Popova L. A., Antibiotiki, 1958, 3, 3—8.
3. Kotiusko D., Lubinski O. și alții, Med. Dosmiod. i Mukrobiol. t 10, 1958, 2, 162—164.
4. * * *, Brevet englez 770.065 C. A. 51, 1957, 17 112; brevet american 2.739.924; C. A. 50, 1956, 11 623.
5. * * *, Brevet englez 775.115; C. A. 51, 1957, 13 326; brevet american 2.734.018; C. A., 50. 1956, 7 407.
6. * * *, Informație verbală din C.S.R. (ing. R. Laufman).
7. * * *, Informație verbală din U.R.S.S. (ing. I. Nistor).
8. * * *, La thérapie, 1958, 1, 147.
9. Kaszan B. și Gyimesi J., Magyar Kémiai Folyoirat, 63, 1957, nr. 2—3, 87—90.
10. Elkina S. I., „Noile antibiotice produse de actinomicete" (Stenograma lecției), Moscova, 1951.
11. Untermann W. și alții, Revista de Chimie, nr. 6, 1958, p. 339—340; Sauciuc Al., Revista de Chimie, nr. 6, 1958, p. 340—341.
12. Filiposiant T. T. și alții, Mediținskaia promîșlenosti S.S.S.R., 1958, 12, 33—36.
13. * * *, Propuneri pentru farmacopeea cehoslovacă; Cesk. Farmacia, t. VI, 1957, 3, 181—182.
14. * * *, Farmacopeea U.S.A., Ed. XV, p. 725.
15. * * *, Brevet R.P.R., 42 538/25.02,1959.

NOI REALIZĂRI ÎN SECTORUL INDUSTRIEI CHIMICE

În toate sectoarele industriei chimice s-au obținut în ultimul timp însemnate realizări în cinstea celei de-a 15-a aniversări a eliberării patriei noastre.

Astfel, întreprinderile din cadrul industriei de celuloză și hîrtie au dat în primul semestru al anului 2 200 t celuloză, 2 745 t hîrtie și 303 t mucava, peste plan.

Numai la fabrica de cartoane „Prahova" din Scăieni s au înregistrat mari depășiri de plan la mucava și carton dur. Față de situația din trecut, la această întreprindere s-au făcut progrese considerabile : producția globală a anului 1958 este de aproape opt ori mai mare ca aceea a anului 1948. Productivitatea muncii a crescut în acest timp cu 56%.

Pentru continua dezvoltare a acestui sector, în fabricile de celuloză și hîrtie se construiesc noi secții și se montează noi instalații. Astfel, la fabrica de hîrtie „Reconstrucția" — Piatra Neamț, specialiștii din țara noastră, din R. D. Germană și din Finlanda au pus în funcțiune două noi mașini de hîrtie, de 9 000 și de 3 000 t.

În vederea aprovizionării fabricii de cartoane duplex-triplex de la Chiscani cu materie primă se execută în punctele stuficole din deltă intense operații de balotare a stufului. Anul acesta au fost balotate și expediate la Chiscani peste 25 000 t stuf.

Un alt sector care cunoaște însemnate realizări este industria de medicamente. În pavilionul nou construit din cadrul fabricii de antibiotice din Iași a intrat recent în funcțiune secția de fabricare a vitaminei B_{12}. Realizată după proiecte și cu utilaj sovietic, secția este înzestrată cu aparatură modernă și lucrează după o tehnologie avansată. Prin folosirea totală a capacității de producție a acestei secții se va acoperi întregul necesar intern. În cursul semestrului II va intra în funcțiune, la această fabrică, instalația de streptomicină.

Colectivul acestei unități fruntașe în industria de medicamente a realizat anul acesta economii în valoare de aproape 6 milioane lei.

Pe linia realizării de noi produse medicamentoase, la fabrica „Galenica" s-a pus la punct procesul tehnologic pentru fabricarea sparteinei — alcaloid folosit la producerea antinevralgicelor, precum și un nou procedeu de extracție a tincturilor.

Sectorul industriei de mase plastice cunoaște, de asemenea, o dezvoltare continuă. În prezent, la Combinatul chimic nr. 1 se studiază măsurile pentru aplicarea unui nou proces tehnologic în fabricarea bachelitei de mare elasticitate și rezistență.

La Combinatul chimic „Karl Marx" a intrat în funcțiune — la secția de mase plastice — instalația atomizor, care contribuie la obținerea unui produs omogen, de bună calitate și la reducerea pierderilor de clorură de polivinil. Prin intrarea în funcțiune a instalației atomizor de uscare a clorurii de polivinil se realizează o economie de 1 500 000 lei.

Succese importante au fost dobîndite și în sectorul de fabricare a tananților. Colectivul fabricii „Argeșul" a realizat de la începutul anului și pînă acum economii de aproape 1 milion lei, prin reducerea consumului specific de materie primă și economii de aproape 600 000 lei la energia electrică. În plus peste aceste economii s-au realizat 500 000 lei economii în cinstea celei de-a 15-a aniversarei a eliberării patriei noastre.

În sectorul de coloranți a intrat recent în funcțiune la „Colorom" prima din cele două linii tehnologice pentru fabricarea anilinei. Prin intrarea în funcțiune a acestei linii, capacitatea de producție a anilinei — necesară industriei de coloranți și medicamente — se dublează. Tot aici a intrat în probe tehnologice noua instalație de acid naftenic, care se va produce pentru prima dată la noi în țară.

Capacitatea de producție a noii instalații va acoperi necesarul intern, realizîndu-se prin aceasta economii de devize în valoare de circa 400 000 lei.

Prin intrarea în funcțiune a Uzinelor de fire și fibre sintetice de la Săvinești se pune în țara noastră baza acestei importante industrii. Colectivul tinerii uzine a dat peste plan, în primele două luni de funcționare, 62 t de fibre sintetice. În amestec cu alte fire, din această cantitate se pot fabrica în plus 360 000 m² de țesături.

Nu putem încheia această trecere în revistă a ultimelor realizări din domeniul industriei chimice fără să arătăm care este stadiul ultimelor lucrări pe marile șantiere ale acestui sector.

La Combinatul de îngrășăminte azotoase lucrările de construcție avansează rapid. Pe șantierul nr. 3 — Amoniac — au fost terminate înainte de termen secțiile de regenerare a leșiei și sodei și regenerarea uleiului. Au fost turnate fundațiile turnurilor de răcire de pe șantierul nr. 2, iar lucrările la hala de acid azotic au ajuns în stadiul de finisaj. La secția de neutralizare, construcțiile sînt aproape terminate, iar parțial a început montarea utilajelor. Au fost începute lucrările de montare a cofrajului glisant la turnurile de granulare.

Muncitorii, inginerii și tehnicienii de pe șantierul Combinatului de cauciuc de la Borzești au terminat cu 10 zile înainte de termen secția de alchilare — pe care au predat-o montajului. De asemenea, lucrările de construcții și montaj la corpul de rectificare a izopropil-benzenului se află într-un stadiu avansat.

La Combinatul chimic de la Borzești au fost complet terminate lucrările la secția de îmbuteliere hidrogen și la secția de evaporare a benzinei.

În sprijinul îmbunătățirii traiului oamenilor muncii din industria petrochimică de pe Valea Trotușului au fost date în folosință anul acesta, în orașul Onești, peste 400 de apartamente.

AUTOMATIZAREA ÎN INDUSTRIA CHIMICĂ DIN U.R.S.S.

Industria chimică, datorită volumelor mari de materii prime și auxiliare ce se manipulează, a continuității proceselor inaccesibile unei supravegheri directe, a toxicității substanțelor ce se prelucrează și a numărului mare de parametri care determină realizarea unui regim tehnologic optim, are nevoie de o automatizare complexă, mai mult decît alte ramuri ale industriei. La unele procese moderne de fabricație, nici măcar nu este posibil controlul fabricației fără mijloace de automatizare.

Din acest punct de vedere productivitatea muncii va spori în industria chimică sovietică în cursul septenalului cu 50% prin introducerea pe scară largă a automatizării. Dar creșterea productivității muncii nu este singurul avantaj important al introducerii automatizării în industria chimică; aceasta mai aduce și o îmbunătățire substanțială a condițiilor de muncă în unele locuri, reduce pierderile de fabricație prin menținerea procesului de fabricație în condiții optime economice, mărește productivitatea utilajelor, reduce suprafețele industriale, mărind astfel eficiența investițiilor și asigurînd o producție uniformă calitativ și constantă cantitativ.

Din experiența cîștigată pînă acum de industria chimică sovietică, automatizarea în acest sector are un efect economic foarte important și se amortizează într-un termen foarte scurt; de exemplu, prin automatizarea secției de regenerare a acidului acetic la fabrica chimică din Vladimirsk, productivitatea muncii a crescut cu 45%, prețul de cost al producției a scăzut cu 15%, iar investițiile afectate acestei automatizări au fost amortizate în două luni și jumătate.

În medie însă s-a constatat că cheltuielile legate de automatizare, care, chiar la unele uzine noi nu depășesc 1—3% din costul utilajului, atingînd însă 8—10% la uzinele industriei de sinteză organică cu procese tehnologice deosebit de complexe, se amortizează în medie în timp de 1—1,5 ani. Uneori însă, cu toate cheltuielile necesare automatizării, costul unei fabrici automatizate este mai mic decît al uneia neautomatizate cu aceeași capacitate de producție, fapt pentru care, acestei probleme i se acordă o atenție deosebită în U.R.S.S.

În acest sens, la uzinele existente, se va executa un volum mare de lucrări de automatizare în următoarele ramuri:

— se va introduce automatizarea complexă la uzinele de amoniac, acid azotic și îngrășăminte azotoase;

— la uzinele de acid sulfuric, superfosfat, carbonat de sodiu, cauciuc sintetic și alcool etilic sintetic, se va introduce automatizarea unor secții de fabricație principale;

— la toate uzinele noi, în curs de construcție, pentru îngrășăminte, mase plastice, produse petrochimice etc., se va introduce în cea mai largă măsură posibilă automatizarea complexă.

Această extindere rapidă a automatizării în industria chimică, începînd încă din acest an, a dus la situația că cheltuielile afectate acestei probleme să reprezinte acum, în medie, 10% din costul utilajelor, urmînd ca la sfîrșitul septenalului, prin extinderea automatizării complexe, cheltuielile legate de aceasta să ajungă pînă la 20% din costul utilajelor.

Creșterea volumului de lucrări de automatizare în industria chimică implică o dezvoltare corespunzătoare a cercetărilor științifice și a experimentărilor noilor dispozitive, precum și creșterea numărului de întreprinderi de construcții și montaj de dispozitive de automatizare. În acest sens, pînă la sfîrșitul septenalului, pentru producerea de dispozitive de automatizare necesare industriei chimice sovietice vor trebui puse în funcțiune 18—20 de uzine, iar pentru montaj 9—10 întreprinderi specialiste.

Marea majoritate a instalațiilor de automatizare trebuie să folosească elemente de măsură, semnalare sau reglare tipizate, ce pot fi produse în uzinele de aparate de măsură, în serie mare. Ca atare, ele sînt ieftine și ușor de înlocuit. Numai dispozitivele cu totul speciale și specifice, folosite în exemplare puține, vor fi confecționate în laboratoarele de cercetări și în secțiile de automatizare experimentală ale industriei chimice.

În prezent, automatizarea proceselor chimice are ca scop asigurarea stabilității regimurilor tehnologice cu ajutorul regulatoarelor automate, care mențin parametrii principali ai procesului constanți (temperatura, cantitatea, presiunea, compoziția, durata etc.) conform procesului tehnologic. În acest caz, rezultatele economice ale automatizării depind aproape în întregime de cît de corect au fost stabiliți parametrii tehnologici pe care regulatoarele automate îi mențin constanți.

O problemă însă mult mai importantă în industria chimică, specifică ei, este determinarea automată a regimului de producție optim economic atunci cînd parametrii variază, și reglarea automată a condițiilor de lucru a instalațiilor în vederea menținerii unui regim de producție optim.

Procesele continue se extind din ce în ce mai mult în industria chimică, datorită pe de o parte reducerii importante a volumului de investiții pe care acestea le prezintă, în comparație cu cele discontinue, iar pe de altă parte volumului din ce în ce mai mare al producției, pe care industria chimică trebuie să-l asigure. În aceste procese, din cauze ce nu pot fi întotdeauna întrevăzute, pot apare în timpul funcționării instalațiilor modificări în compoziția materiilor prime, în activitatea catalizatorilor, în temperaturile și presiunile de lucru ale reactanților, în temperaturile și debitele apei de răcire sau a aburilor. Stabilirea imediată a regimului celui mai convenabil din punct de vedere economic la schimbarea unuia sau mai multor factori din cei amintiți mai sus și reglarea automată a tuturor parametrilor procesului în noile condiții este o problemă complexă pe care tehnica automatizării o va rezolva prin folosirea combinată a dispozitivelor de comandă și a mașinilor de calculat.

În practica mondială încă nu există exemple de utilizare a mașinilor matematice pentru comanda proceselor chimice. Multe din problemele științifice și tehnice legate de această comandă sînt încă în fază de elaborare. Cu toate acestea, există suficiente date care în momentul de față să determine pe specialiștii sovietici să considere reglarea automată a proceselor chimice în condiții optime economice, nu numai ca posibilă în viitorul apropiat, ci ca direcție principală de dezvoltare a automatizării proceselor chimice în anii viitori.

În acest domeniu, în U.R.S.S. sînt elaborate și verificate în practică regulatoare automate care găsesc și mențin în mod independent regimul tehnologic optim. De asemenea, există experiență în construcția și utilizarea mașinilor de înregistrare automată simultană a unui număr de 300 parametri. Utilizarea mașinilor electronice de calcul, care să preia aceste valori și să determine în mod rapid pe baza lor indicii economici optimi ai producției, este o problemă de viitor foarte apropiat, iar dispozitive de comandă care să regleze funcționarea instalațiilor la noile condiții stabilite prin calcul, există de asemenea. Pasul următor ce trebuie făcut în acest domeniu constă în utilizarea mașinilor matematice de calcul, ca receptoare de informații de la aparatele de măsură și control și ca transformatoare ale acestor informații, pe baza ecuațiilor rezolvate, în comenzi de conducere.

În comparație cu sistemele limitate numai la stabilizarea automată a regimului tehnologic, aceste sisteme noi, care calculează automat condițiile optime economice și reglează singure procesul în noile condiții, vor prezenta avantaje economice deosebite în sensul că prin rezolvarea rapidă a ecuațiilor matematice cu ajutorul mașinilor electronice, reglarea pe optimum se face mult mai rapid decît prin intervenția directă a omului.

Un alt aspect, de asemenea important în dezvoltarea automatizării în industria chimică sovietică, este trecerea de la automatizarea proceselor tehnologice individuale la mecanizarea și automatizarea complexă a uzinelor întregi.

Lucrările de automatizare a proceselor tehnologice principale care se efectuează în momentul de față asigură o mare creștere a productivității muncii. Prin aceasta însă nu se realizează o reducere esențială a forțelor de muncă în secțiile principale, deoarece, în industria chimică este caracteristic faptul că aproximativ 80% din numărul muncitorilor sînt ocupați cu lucrări auxiliare, așa încît mecanizarea și automatizarea acestora (încărcări, descărcări, reparații, deservirea cu utilități etc.) au din punct de vedere economic o importanță cel puțin egală cu cea a automatizării procesului propriu-zis. De aceea, în anii septenalului, se va da o atenție deosebită lucrărilor de mecanizare și automatizare a operațiilor auxiliare din întreprinderile chimice.

Pentru realizarea de întreprinderi complet automatizate se vor construi mai întîi cîteva fabrici experimentale automatizate, în care vor fi verificate atît schemele de automatizare, și concepția de lucru, cît și elementele de măsură, calcul și comandă, adică elementele constitutive ale acestor instalații atît de complexe.

Experiența ce se va cîștiga în aceste instalații experimentale va fi apoi larg folosită în întreaga industrie chimică sovietică.

INDUSTRIA DE SĂPUN ȘI DETERGENȚI ÎN U.R.S.S.

În anul 1958 existau în Uniunea Sovietică 51 de fabrici producătoare de săpun de rufe și 20 de fabrici producătoare de săpun de toaletă. În total, în anul 1958 se fabricau în U.R.S.S. 3 600 t/zi săpun de rufe și 850 t/zi săpun de toaletă. Planul septenal prevede sporirea producției la 4 400 t/zi, respectiv 1 400 t/zi. În acest scop se vor construi 11 fabrici noi și se vor reutila alte 14. De asemenea, se va trece la producerea săpunului pe principiul fabricării continue și a folosirii cît mai largi a acizilor grași în locul grăsimilor naturale. Saponificarea se va face cu carbonat de sodiu, cu ajutorul mașinilor de ejecție.

Printre noile procedee care se vor introduce în fabricile de săpun sînt: răcirea săpunului sub vid și distilarea grăsimilor sub presiune în autoclave.

În anii septenalului va crește considerabil producția de acizi grași sintetici, obținuți prin oxidarea parafinei. În acest scop numai în anul 1958 au intrat în funcțiune trei uzine. Acizii C_{10}—C_{20} vor continua să fie folosiți la fabricarea săpunului. Totodată se va trece la separarea fracțiunilor C_7—C_9 și C_1—C_4 în vederea chimizării lor.

În anul 1965, 30—35% din totalul substanțelor de spălat vor fi detergenți sintetici. În acest scop se vor construi 15 fabrici noi și se vor reamenaja alte șase existente. În anul 1958 a intrat în funcțiune o fabrică de detergenți alchili sulfați secundari și neionici. De curînd a fost dată în exploatare o uzină de detergenți sintetici care este prevăzută cu atomizoare ultramoderne, funcționînd sub presiune de 30—50 at la 270—300°C. În cadrul aceleiași uzine funcționează mașini

automate pentru împachetatul a 250—300 pungi detergent pe minut.

În ce privește fabricarea alchilarilsulfonaților de sodiu industria sovietică folosește două căi :

1) clorurarea diverselor fracțiuni petrolifere ;

2) pornind de la propilenă sau amilenă polimerizată.

La sfîrșitul anului 1958, a intrat în exploatare la Krasnovodsk uzina de alchilbenzensulfonat de sodiu, pornind de la propilenă.

Alcooli grași se produc în U.R.S.S. fie pornind de la grăsimea de balenă, fie pornind prin oxidarea parafinei în prezența acidului boric. Întrucît primul procedeu nu este rentabil, oxidarea în prezența acidului boric constituie linia de orientare a industriei chimice sovietice. Pe acest procedeu au fost construite în anul 1958 două fabrici. Prin prelucrarea grăsimii de lînă se obțin acizi și alcooli de tip Noxost.

De curînd a intrat în funcțiune o uzină de detergenți sintetici pe bază de nitrili și amine ale acizilor grași.

În vederea obținerii de efecte de spălare superioare în ce privește substanțele aditive în U.R.S.S. se folosește în general următoarea rețeptură :

40—50% sulfat de sodiu, 10—15% hexametafosfat } pentru țesăturile de lînă.

2% polifosfați, 4—5% metasilicați } pentru țesăturile de bumbac.

În plus, atît la detergenții pentru lînă cît și la cei pentru bumbac, se adaugă ca agent de defloculare 1—2% carboximetilceluloză.

NOUA METODĂ DE CONTROL AL MATERIALELOR

Un colectiv de cercetători sovietici au construit un microscop de tip nou, cu ajutorul căruia se poate face un control direct, vizual, al materialelor netransparente. În felul acesta, se poate controla puritatea și omogenitatea oricărui material care, în mod normal, nu este transparent, dar care poate fi străbătut de razele infraroșii. Așa, de exemplu, un cristal fără defecte dintr-un material oarecare apare la microscopul de tip nou perfect transparent, dar în cazul cînd cristalul din același material ar conține impurități sau orice alte defecte, acestea apar la microscop ca porțiuni negre sau întunecate.

Cu ajutorul acestui microscop cu raze infraroșii se pot cerceta probe de materiale avînd grosimea de la 1 mm pînă la cîțiva mii de milimetri. Acest aparat este foarte folositor pentru analizarea materialelor plastice netransparente sau a altor polimeri.

DEZVOLTAREA INDUSTRIEI DE ÎNGRĂȘĂMINTE ÎN R. P. CHINEZĂ

Cele două fabrici de îngrășăminte sintetice existente înaintea celui de-al doilea război mondial în China au fost total sau parțial distruse în momentul eliberării. Aceste două fabrici, la Dankin și Dairen au fost reconstruite și puse în funcțiune încă în anul 1951, producînd 170 000, respectiv 250 000 t/an îngrășăminte azotoase.

În cadrul primului cincinal, s-a prevăzut construirea unei serii de fabrici de îngrășăminte sintetice, dintre care o parte a intrat deja în producție.

Fabrica de îngrășăminte azotoase de la Kirin (China de nord-vest) a fost construită și pusă în funcțiune cu ajutorul Uniunii Sovietice. Această fabrică are un utilaj ultramodern, prevăzut cu control automat și cu mijloace de preîntîmpinare a exploziei. Trei fabrici similare sînt în curs de construcție. Materialul necesar pentru construirea unei fabrici de superfosfat, cu o capacitate de 200 000 t/an pe lîngă Nankin, a fost, de asemenea, procurat de U.R.S.S.

Șase fabrici mai mici, avînd o capacitate de cîte 10 000 t/an au fost construite în diverse provincii ale țării. Producția totală de îngrășăminte în R.P. Chineză a fost de 800 000 t în anul 1957, ceea ce înseamnă o creștere de 3,5 ori după eliberare.

Al doilea cincinal, care a început în ianuarie 1958 prevede o creștere enormă a producției de îngrășăminte sintetice. Producția totală va fi de 5—7 milioane tone pe an pînă în anul 1962, pe cînd pînă la terminarea celui de-al treilea cincinal (1967), producția probabilă va fi de 15 milioane t/an.

Motivul acestei dezvoltări este că față de numărul enorm de populație, care crește anual cu 13 milioane de suflete, suprafața cultivabilă este relativ redusă. Calculele au dovedit că printr-o producție de 4 500 000 t îngrășăminte, se poate obține un plus de 12 750 000 t cereale. Costul investițiilor necesare pentru această producție de îngrășăminte este egal cu cel necesar pentru desțelenirea unei suprafețe de 1 900 000 ha. Dar, această suprafață nu poate produce o recoltă mai mare decît 2 150 000 t cereale, adică numai o șesime din cantitatea care se obține prin folosirea îngrășămintelor sintetice.

Pentru a putea realiza obiectivele principale în cincinalul în curs și în cel care urmează, s-a stabilit un program imens de construcții și studii. Instalații le existente vor fi extinse și se vor construi uzine noi. Orașele, provinciile și departamentele sînt încurajate pentru a construi un număr cît mai mare de fabrici mici și mijlocii. În acest scop au fost elaborate proiecte tip, care fac posibilă construirea și punerea în funcțiune a unei fabrici mici în șase luni, iar a unei fabrici mijlocii în 15 luni. Aceste fabrici noi sînt înzestrate exclusiv cu echipament fabricat în țară, datorită dezvoltării concomitente a industriei constructoare de mașini.

Sortimentul de îngrășăminte va fi, de asemenea, extins. În anul 1962, sortimentul îngrășămintelor sintetice din

DEZVOLTAREA INDUSTRIEI CHIMICE ÎN R.P. CHINEZĂ

Industria chimică este un factor foarte important în economia națională chineză. Aceasta reiese din faptul că producția industriei chimice din anul 1958 a depășit de 2,3 ori producția din 1957. În această cifră nu este cuprinsă producția chimică a diverselor întreprinderi locale.

În cursul primului plan cincinal, în Republica Populară Chineză s-a dezvoltat în special industria chimică de bază, industria de cauciuc și industria farmaceutică. Un progres deosebit a fost realizat în domeniul coloranților organici, a maselor plastice și a fibrelor sintetice.

Actualmente, industria chimică chineză produce în cantități apreciabile materiile prime principale, reactivi, solvenți organici și produse finite, necesare economiei naționale.

Producția valorică a industriei chimice în anul 1957 era de patru ori mai mare decît în 1952.

Pentru a putea satisface necesitățile crescînde ale industriei, s-a hotărît construirea simultană a întreprinderilor mari, mijlocii și mici.

Între anii 1953 și 1957 au fost construite 43 uzine chimice de importanță republicană, pe cînd numai în anul 1958 au fost deschise șantiere pentru 53 fabrici mari.

O producție importantă de îngrășăminte sintetice, de insecticide și de alte produse chimice a fost realizată din partea întreprinderilor mici. Aceste întreprinderi sînt deosebit de rentabile, deoarece ele nu utilizează instalații complicate, nu au nevoie de investiții mari și sînt imediat producătoare.

Uzinele chimice mari din R.P. Chineză lucrează după metodele cele mai înaintate, îmbunătățind necontenit procesele tehnologice și folosind utilaje perfect puse la punct.

Dintre ultimele realizări este de menționat, de exemplu, că fabrica chimică Iungli de lîngă Nankin a mărit recent producția de acid sulfuric cu 30%, iar la uzina din Talien, producția produselor sodice a crescut cu 90%. Cu ajutorul unui nou catalizator, productivitatea a crescut de șase ori la o fabrică de acid sulfuric.

R.P. Chineză va cuprinde următoarele: superfosfat de calciu, sulfat de amoniu, clorură de amoniu, uree, cianamidă de calciu și trisuperfosfați.

În anul 1958, patru uzine mari au fost în curs de construcție, trei uzine existente au fost în curs de mărire și s-a început construirea a zece fabrici de îngrășăminte în diverse provincii producătoare de cereale. Aceste 17 uzine vor avea o producție totală de 1 688 000 t îngrășăminte azotoase, 800 000 t îngrășăminte fosfatice și 100 000 t azotat de calciu.

Pentru a putea satisface nevoile urgente ale agriculturii Ministerul Industriei Chimice a elaborat un plan de înființare a cîte unei fabrici mici de îngrășăminte în 180 regiuni administrative ale țării. În 2 000 districte vor fi înființate fabrici mai mari pe baza experienței făcute cu ajutorul unei uzine pilot, care se află la Pekin.

Un proiect tip pentru o fabrică mică, avînd o capacitate de 8 000 t/an bicarbonat de amoniu este în studiu la Ministerul Industriei Chimice. Această fabrică poate fi construită în șase luni și fierul și oțelul vor fi înlocuiți pe cît posibil cu bambus.

Procurarea materiilor prime pentru industria de îngrășăminte nu const tuie o problemă dificilă pentru R.P. Chineză. Una dintre cele mai importante, huila, se găsește în abundență aproape în toate regiunile țării.

Este interesant de menționat că, dacă numai 1 000 districte vor construi fabricile mici prevăzute, producția lor va atinge 8 000 000 t/an îngrășăminte.

Conform ultimelor prevederi, se vor construi, în afara uzinelor care sînt actualmente în curs de construcție, 21 fabrici cu o producție de 100 000 t, 7 fabrici cu cîte 40 000 t și 36 fabrici cu cîte 8 000 t/an. Producția acestor 64 fabrici, împreună cu producția celor două uzine pilot din Pekin și Sanghai va fi de trei ori mai mare decît întreaga producție a Chinei în anul 1958.

Avînd în vedere ritmul actual de construcție, este probabil că prin depășirea planului inițial, producția de îngrășăminte va atinge cifra de 10 000 000 t în anul 1962, iar la terminarea celui de-al treilea cincinal, cînd toate districtele și toate regiunile administrative vor poseda uzinele lor proprii, producția va crește la peste 30 000 000 t/an.

Se știe că prin folosirea a 1 kg îngrășăminte chimice, recolta de produse alimentare crește cu 3—4 kg, iar la bumbac cu 1—2 kg. Prin folosirea îngrășămintelor chimice se pot economisi, de asemenea, și brațe de muncă și mijloace de transport, deoarece se pot transporta mai ușor 15 kg îngrășăminte chimice decît cantitatea echivalentă de 1,5 t îngrășăminte naturale.

Este de remarcat că numeroase gospodării agricole colective au început, din resurse proprii, construirea unor ateliere de îngrășăminte chimice. Actualmente, un număr de peste 2 000 de ateliere de acest gen sînt în curs de construcție.

Prin colaborarea și prin eforturile susținute ale tuturor forurilor interesate, se va rezolva problema ridicării nivelului de trai al celor 600 000 000 de locuitori ai Republicii Populare Chineze.

DEZVOLTAREA ȘI PERSPECTIVELE METALURGIEI NEFEROASELOR

Petco Boicinski — Sofia

Pînă acum 13 ani, Bulgaria a fost o țară în care bogățiile minerale au fost puțin studiate, avînd o industrie extractivă nedezvoltată. Această situație se datora teoriei susținute de către geologii burghezi, cum că în țară nu există minereuri de importanță industrială. Capitaliștii exploatau prădalnic cele mai bogate zăcăminte cu acele minereuri pe care natura le-a descoperit singură și a căror extragere era puțin costisitoare. Aproape nimic nu s-a făcut pentru descoperirea și studierea imenselor bogății care stăteau ascunse în adîncurile pămîntului. Și mai puțin a fost făcut pentru prepararea minereurilor și dezvoltarea metalurgiei neferoaselor. În decursul întregii dominații burgheze au fost create capacități cu o putere de preparare a unei cantități de 270 000 t de minereu anual, însă aceste instalații nu au fost folosite la întreaga lor capacitate. Dintre metalele neferoase se producea numai staniul, dar și acesta în cantitate neînsemnată — 29 t anual. În prezent, metalurgia neferoaselor cuprinde în Bulgaria producția de zinc, staniu, cupru, cadmiu etc.

În ultimii zece ani au fost întreprinse mari lucrări de explorări geologice în raionul Rodop. În acest scop, în anul 1948 a fost organizată prima întreprindere de explorări geologice. Expediția geologică complexă a executat lucrările de explorare sub conducerea specialiștilor sovietici. Principalele forțe ale acestei organizații au fost concentrate în regiunea de sud-est a munților Rodopi. Rezultatele acestei expediții după doi-trei ani au depășit cele mai îndrăznețe așteptări și au combătut „teoria" că în Bulgaria nu există zăcăminte de minereuri de importanță industrială.

În perioada 1948—1956, în raionul Rodop, au fost studiate aproape complet peste 40 de noi zăcăminte de minereuri, cu care s-a asigurat pentru un timp îndelungat metalurgia neferoaselor nou creată cu bază de materii prime minerale. După ce au fost lămurite, cu această ocazie, caracterul și structura zăcămintelor de minereuri din acest raion, s-a putut stabili că aici se poate organiza extragerea pe scară largă a minereurilor de staniu și zinc și se poate dezvolta producția de concentrate. Pentru îndeplinirea acestor sarcini în anul 1958 a fost organizată Societatea Bulgaro-Sovietică „Gorubco".

În urma efectuării lucrărilor de explorare geologică, au fost descoperite importante zăcăminte de minereuri, ceea ce a permis Bulgariei să ocupe unul din primele locuri în lume din punct de vedere al rezervelor de staniu și zinc și să se transforme într-o țară cu metalurgie neferoasă în plină dezvoltare.

Comparativ cu anul 1948, la 1 iulie 1957 rezervele de minereuri complexe (din categoria $A + B + C_1 + C_2$) s-au mărit de la 400 000 t la 77 896 000 t, adică de circa 195 de ori. Aceste rezerve reprezintă deja peste 6% din rezervele mondiale de minereu de staniu (fără U.R.S.S.) și aproximativ 2,5% din rezervele mondiale de minereu de zinc.

În opt ani, 1950—1957, pentru dezvoltarea metalurgiei neferoase au fost făcute investiții în valoare de peste două miliarde trei sute milioane leva (afară de cheltuielile pentru explorări). În medie, anual în această perioadă au fost investite cîte 296 milioane leva. Cel mai mare nivel au atins investițiile la sfîrșitul primului cincinal — 448 milioane leva în 1952 și la începutul celui de-al doilea cincinal — 407 milioane leva în anul 1953.

Într-o perioadă de timp destul de scurtă a fost creată o bază tehnico-materială solidă pentru dezvoltarea metalurgiei neferoase. Au fost create mari întreprinderi de extracție miniere, de asemenea, au fost construite și puse în funcțiune 14 uzine de preparare, din care 9 prepară minereuri polimetalice. Astfel, de exemplu, uzina de preparare din Rodozem este construită pe cele mai moderne baze tehnice și tehnologice și prelucrează în 24 de ore 2 800 t minereuri. După terminarea lucrărilor de dezvoltare ea va prelucra aproape 4 000 t minereu în 24 de ore.

Extracția de minereu de staniu-zinc, care pînă la 9 septembrie 1944 era de 24 300 t, a crescut în anul 1957 pînă la 1 909 000 t, adică de 80 de ori; extracția de cupru a crescut de la 3 500 t la 533 000 t, adică de 152 ori, extracția de minereu de pirită, care este legată de exploatarea zăcămintelor de cupru, a crescut de la 100 t la 100 000 t, adică de 1 000 ori ș.a.m.d. Din anul 1950, creșterea medie anuală a producției de minereu de staniu-zinc a fost de 208 000 t, sau în medie în fiecare an creșterea este de 42%.

Pentru a putea înțelege ritmul de dezvoltare pe care l-a căpătat în Bulgaria metalurgia neferoasă, este suficient să se arate că în anul 1957 în două zile s-a extras atîta cupru și în mai puțin de patru zile atîta minereu de staniu-zinc cît au fost extrase în tot anul 1939. Extracția de minereu de staniu-zinc în anul 1957 a fost egală cu 40,4% din extracția anuală a acestui minereu realizat de toate țările de democrație populară, cu excepția U.R.S.S.

Zăcămintele de minereu staniu-zinc descoperite, atît din punct de vedere calitativ, cît și cantitativ, vor asigura cu materie primă uzina de staniu-zinc din orașul Kîrdjali, care în urma dezvoltării ei va avea o producție anuală de 18 000—20 000 t staniu și 22 000 t zinc, și uzina de staniu din gara Kurilo, pentru o perioadă de 60—70 ani pentru staniu și peste 50 ani pentru producția de zinc. Numai zăcămintele identificate, chiar dacă nu se descoperă altele noi, vor asigura cu materii prime nu numai cele două întreprinderi miniere, ci și un nou combinat metalurgic de staniu-zinc în curs de proiectare, pe

o perioadă de 30 de ani pentru producția de staniu (la o producție anuală de 66 000—70 000 t) și pe o perioadă de peste 20 de ani pentru producția de zinc (la o producție anuală de 50 000—53 000 t).

Există posibilități pentru lărgirea bazei de materii prime minerale pentru industria de staniu și zinc. În legătură cu aceasta, în fața cadrelor geologice de explorare este pusă sarcina ca pînă la sfîrșitul anului 1962 să termine noile explorări și să mărească actualele rezerve de minereuri de staniu și zinc cu 50 000 000 t. Rezolvarea acestei sarcini va fi realizată prin descoperirea și studierea de noi regiuni și zăcăminte bogate de minereuri polimetalice și prin studierea detaliată și aprofundată a zăcămintelor deja descoperite și studiate.

În cursul anului 1957, la prepararea minereurilor neferoase au fost obținute următoarele cantități de concentrate: 90 000 t concentrate de staniu, 87 000 t concentrat zincos, 90 000 t pirite, 36 000 t concentrate de cupru etc.

Minereurile de staniu-zinc extrase în Bulgaria sînt deosebit de valoroase prin aceea că, deși sînt complexe, conținutul mediu în staniu al acestora este mai mare sau egal cu conținutul mediu de metal aflat în zăcămintele de minereuri monometalice de plumb extrase în alte țări. La prepararea acestora se realizează o bună selecționare și se obțin concentrate de calitate superioară.

Prepararea minereurilor se face cu precădere prin metoda flotației, concomitent se caută și se introduc și scheme tehnologice mai perfecționate. Astfel, de exemplu, în combinatul minier „Gorubco", din anul 1956 se introduce flotația colectivă cu diferențierea ulterioară a diferitelor minerale în concentrate selective. Această schemă tehnologică s-a dovedit a fi cea mai eficace pentru minereurile complexe. Se însușesc, de asemenea, și alte scheme tehnologice de flotație colectivă și selectivă, care au ca rezultat că și cuprul din minereul complex să fie separat și concentrat aparte.

În anul 1956 a fost dată în exploatare prima uzină de preparare a minereului de staniu-zinc în suspensii grele. Aceasta va permite ca în viitor aproape toate minereurile de staniu-zinc să fie preparate în prealabil în suspensii grele.

Se îmbunătățește necontenit extracția de metale în concentrate pure; astfel, de exemplu, în primele nouă luni ale anului 1957, extracția de staniu în diferite uzine se apropia de 86,06%, în timp ce în cea mai mare uzină de prelucrare s-au realizat 93,60%. Extracția medie de cupru este de 84,69%.

Datorită calității lor, concentratele de staniu-zinc, cupru și pirite din Bulgaria sînt preferate pe piețele externe. Exportul de metale neferoase, minereuri și concentrate ocupă unul din primele locuri în comerțul exterior al țării.

Necontenit se îmbunătățește organizarea producției și se introduce noua tehnică și tehnologie, și ca urmare crește necontenit productivitatea muncii în metalurgia neferoasă. Aceasta rezultă din următoarele date: în anul 1948, productivitatea unui muncitor era de 29 200 leva, iar în anul 1957 ea a crescut la 76 600 leva. În expresie naturală producția anuală revenită la un muncitor era în anul 1948 de 60,2 t, iar în anul 1957 de 249,9 t. În zece ani, numărul muncitorilor ocupați în metalurgia neferoasă a crescut aproape de zece ori, de la 2 120 în anul 1948, la 19 550 muncitori în anul 1957.

În legătură cu dezvoltarea necontenită a metalurgiei neferoase se prevede că extracția de minereu de staniu-zinc va crește pînă la 2 890 t, la minereul de cupru pînă la 980 000 t. Se prevede creșterea producției de concentrate de staniu cel puțin cu 35%, de concentrat de zinc cu 27%, de concentrat de cupru cu 99% ș.a.m.d.

În acest scop se va lărgi în etape uzina de staniu-zinc din orașul Kîrdjali, astfel încît pînă la sfîrșitul anului 1962 producția ei să ajungă la 22 000 t de staniu și 14 000 t de zinc. Se va reconstrui uzina de extracție de staniu din gara Kurilo și se va începe construcția unei noi uzine de staniu-zinc, în care pînă la sfîrșitul anului 1961 va intra în funcțiune secția de zinc, cu o capacitate de 30 000 t zinc producție anuală.

Zăcămintele de neferoase descoperite și identificate în raionul Rodop vor permite ca în anii apropiați, metalurgia neferoasă din Bulgaria să se dezvolte într-un ritm și mai rapid. Dezvoltarea metalurgiei neferoase va ajuta la ridicarea economică și culturală a unor raioane din regiunea de munte, foarte înapoiate în trecut, ca: Rodop, Stara planina, Strandja planina ș.a. Construcția bazei tehnico-materiale în aceste raioane se va reflecta în primul rînd în dezvoltarea metalurgiei neferoase.

Bulgaria se transformă într-o țară a metalurgiei neferoase. În aceasta constă una din victoriile socialismului în această țară care, dintr-o țară agricolă înapoiată, în prezent s-a transformat într-o țară industrial-agrară.

Ministerul Învățămîntului și Culturii

PROGRAMA CURSULUI DE APARATE ȘI INSTALAȚII SPECIALE ÎN INDUSTRIA ORGANICĂ PENTRU FACULTATEA DE CHIMIE INDUSTRIALĂ

Cap.	Titlul	ore
1.	Introducere. Definiția disciplinei. Cuprinsul cursului. Dotarea cu utilaj a industriei chimice organice în R.P.R. Perspective de dezvoltare.	2
2.	Principii generale de proiectare a reactorilor. Factori determinanți în construcția reactorilor. Principiile calculului de materiale, tehnologic și mecanic. Construcția detaliilor reactorilor. Tehnologia construcției reactorilor. Realizări noi în domeniul construcției reactorilor în R.P.R.	6
3.	Ecuații fundamentale termodinamice și cinetice folosite în proiectarea reactorilor. Conversii la echilibru. Ecuații de viteză de reacție.	4
4.	Proiectarea reactorilor pentru reacții în fază omogenă I. Reacții în fază gazoasă. Principii de calcul. Reactori pentru transformarea hidrocarburilor prin reacții de cracare, oxidare, clorurare, nitrare etc. Polimerizarea etilenei la presiune înaltă. Realizări în R.P.R., Perspective de dezvoltare.	8
5.	Proiectarea reactorilor pentru reacții în fază omogenă. II. Reacții în fază lichidă. Reactorii pentru reacții de esterificare, oxidare, diazotare etc. Reactori pentru polimerizare în bloc. Realizări în R.P.R. Perspective de dezvoltare.	2
6.	Proiectarea reactorilor pentru reacții în sistem eterogen gaz-lichid. Chemosorbție. Principii de calcul. Reactori pentru halogenări cu clor gazos. Circuitul de clor. Absorbția acidului clorhidric. Reactori pentru sinteza nitrilului acrilic. Reactori pentru oxidare cu oxigen sau aer. Reactor pentru acid acetic din acetaldehidă etc. Reactori pentru sulfonare în faza de vapori. Realizări în R.P.R. Perspective de dezvoltare.	6
7.	Proiectarea reactorilor pentru reacții în sistem eterogen gaz-solid (cataliza de contact). Considerații generale și principiile catalizei. Principii de calcul. Reactori în strat fix. Reactori în strat fluid. Reactori pentru hidrogenarea catalitică a nitroderivaților. Reactori pentru oxidare catalitică în fază gazoasă (anhidridă ftalică, anhidridă maleică, acid izoftalic etc.). Reactori pentru hidratarea etilenei. Reactori pentru adiții la acetilenă. Controlul regimului termic în reactori de contact. Realizări în R.P.R. Perspective de dezvoltare.	8
8.	Proiectarea reactorilor pentru reacții în sistem eterogen lichid-lichid. Principii de calcul. Procesul de nitrare. Factori determinanți. Bilanț caloric. Aparate pentru amestecarea acizilor. Reactori de nitrare dis-	6

Cap.	Titlul	ore
	continuu şi continui. Reactori pentru reacţii de nitrozare. Procesul de sulfonare. Bilanţ caloric. Aparatura pentru diluarea şi amestecarea acizilor. Reactori pentru sulfonarea produselor lichide. Reactori continui de sulfonare. Reactori de polimerizare în emulsie şi suspensie. Reactori pentru policondensare. Realizări în R.P.R. Perspective de dezvoltare.	
9.	Proiectarea reactorilor pentru reacţii în sistem eterogen lichid-solid. Principii de calcul. Reactori pentru sulfonarea produselor solide. Reactori pentru reducerea nitroderivaţilor în fază lichidă. Reactori pentru procecese de topire alcalină etc. Realizări în R.P.R. Perspective de dezvoltare.	2
10.	Instalaţii anexă reactorilor. Aparate de alimentare. Dispozitive de descărcare.	2
11.	Operarea reactorilor: măsură, control şi automatizare. Dezvoltarea căpătată de introducerea automatizării în R.P.R. Perspective.	2
12.	Maşini pentru prelucrarea produşilor macromoleculari.	
	A. —Malaxoare: tipuri de malaxoare; cilindrii, cilindrii ovali; etanşarea camerei malaxorului; schema cinematică de activare. Calcul de utilităţi. Tipuri speciale.	
	— Valţuri: tipuri de valţuri şi principiul funcţionării lor. Construcţia valţurilor. Detaliile valţurilor şi calculul lor. Instalarea valţurilor în agregat. Acţionarea valţurilor. Determinarea capacităţii de producţie a valţurilor. Calculul consumului de energie electrică. Calculul consumului de agenţi de răcire şi a consumului de lubrifianţi. Reglarea valţurilor. Aparatele de măsură şi control. Dispozitivele de siguranţă. Instrucţiuni pentru protecţia muncii.	2
	— Calandre: clasificarea calandrelor. Construcţia generală a calandrelor. Schema cinematică de acţionare a calandrelor. Dispozitivele de reglare a intervalului dintre cilindri. Dispozitivele de siguranţă. Încălzirea şi răcirea cilindrilor calandrului. Calculul capacităţii de producţie şi al consumului de energie electrică. Aparatele de măsură şi control ale calandrelor.	2
	— Prese hidraulice, matriţe: Prese cu presiunea de sus. Cilindrul şi pistonul de lucru. Cilindrii de întoarcere şi cilindrii de scoatere. Eforturile care apar în elementele presei hidraulice. Prese hidraulice cu presiunea de jos. Acţionarea preselor hidraulice. Acţionarea cu ajutorul distribuitorilor cu sertăraşe, cu spindeli, cu supape, cu supape cu solenoizi. Prese speciale pentru mase plastice. Prese hidraulice unghiulare. Prese hidraulice cu plăci. Presa hidraulică pentru presarea prin turnare a maselor plastice termorigide. Prese pentru presarea profilată. Centrale de pompe şi acumulatori de presiune. Calculul centralelor de pompe şi acumulatori. Acumulatori de presiune joasă şi determinarea capacităţii lor. Acumulatori de presiune înaltă cu încărcare şi pneumatici. Blocarea acumulatorilor şi pompelor de presiune înaltă.	2
	— Prese de injecţie: clasificarea maşinilor de turnat prin injectare. Maşini de turnat prin injectare cu conducere manuală şi semiautomată. Schema construcţiei şi funcţionarea maşinii. Maşini de turnat prin injectare automată. Închiderea cu ajutorul mecanismului cu articulaţie. Închiderea matriţei direct de către cilindrul hidraulic. Maşina de turnat automată de 12 tone cu acţionare mecanică. Cilindrul pentru material şi acţionarea lui. Închizătorul matriţei. Schema electrică de principiu a maşinii de turnat cu acţionare mecanică.	
	— Prese de extrudere	2
	B. Filarea fibrelor sintetice	
	— procedeu din soluţie	2
	— procedeu din topitură	
	— procedeu din stare uscată	
	C. Procedee speciale	
	— sudare	
	— imersie	2
	— acoperiri (lăcuiri)	
	D. Autoclave de vulcanizare	
	Realizări în domeniul utilajului de prelucrare a produşilor macromoleculari în R.P.R. Perspective.	
	Total	60

BIBLIOGRAFIE

1. Kasatkin A.G. şi Planovski A.N., Procesele şi aparatele principale din industria de sinteză organică.
2. Planovski A.N., Aparatele speciale din industria coloranţilor organici şi a produşilor intermediari.
3. Levin N.A. şi Bezhodarnăi F.N., Utilajul fabricilor de mase plastice.
4. Zmii N.P. şi Barscev M.I., Maşini şi aparate din industria cauciucului.
5. Kantarovici B.Z., Bazele calculului maşinilor şi aparatelor chimice.

Ministerul Învăţământului şi Culturii

PROGRAMA CURSULUI DE APARATE ŞI INSTALAŢII SPECIALE ÎN INDUSTRIA ANORGANICĂ PENTRU FACULTĂŢILE DE CHIMIE INDUSTRIALĂ

Cap.	Titlul	ore
1.	Introducere. Definiţia disciplinei. Cuprinsul cursului. Dotarea cu utilaj a industriei anorganice în R.P.R. Perspective de dezvoltare.	2
2.	Principii generale de proiectare a reactorilor. Factori determinanţi în construcţia reactorilor. Principiile calculului de materiale, tehnologie şi mecanică.	2
3.	Reactori pentru reacţii în fază omogenă gazoasă. Relaţii fundamentale de dimensionare. Ecuaţii diferenţiale de viteză de reacţie. Ecuaţii integrale de proiectare pentru reactori continui. Rezolvarea simultană a ecuaţiei cinetice şi a ecuaţiei de transfer caloric. Combustie. Reacţii în flacără. Temperatura flăcării. Exemple. Sinteza acidului clorhidric. Construcţia diferitelor tipuri de reactori pentru sinteza acidului clorhidric. Operarea sobelor de sinteză. Protecţia muncii şi tehnica securităţii. Realizări în R.P.R. Perspective.	6
4.	Reactori pentru reacţii în fază omogenă lichidă. Reactori pentru reacţii în fază omogenă lichidă. Relaţii fundamentale de dimensionare. Reactori continui, discontinui, semicontinui. Ecuaţii integrale de proiectare. Reactori izotermi, adiabatici şi politropi. *Exemple.* Reacţii în soluţii apoase: neutralizări, prepararea sărurilor. Realizarea constructivă a reactorilor. Corpul reactorului. Construcţia suprafeţelor de transfer caloric: mantale, serpentine, inele. Racorduri, guri de vizitare. Teci de termometru. Agitarea şi dispozitive de antrenare mecanică. Protecţia muncii şi tehnica securităţii. Realizări în R. P. R. Perspective.	6
5.	Reactori pentru reacţii în sistem eterogen gaz-lichid. Teoria absorbţiei urmată de reacţie chimică. Reacţii fundamentale de proiectare. Construcţia reactorilor pentru sistemul gaz-lichid.	8

Cap.	Titlul	ore
	Reactori cu absorbţie în peliculă, cu barbotare, cu stropire. Coloane de absorbţie a amoniacului (carbonatare). Coloane pentru absorbţia bioxidului de carbon la sinteza amoniacului. Absorbţie în soluţii alcaline, absorbţie în etalon-amine. Absorbţia oxizilor de azot în coloane cu umplutură şi în coloane cu agitare. Dimensionarea camerelor şi turnurilor în industria acidului sulfuric. Protecţia muncii şi tehnica securităţii. Realizări în R.P.R. Perspective.	
6.	Reactori pentru reacţii în sistem eterogen gaz-solid. I. Reacţii necatalitice. Reacţii fundamentale de proiectare. Reactori cu strat fix, cu strat mobil şi cu strat fluid. Cuptoarele de prăjire a sulfurilor metalice. Cuptoare de ardere în strat. Mişcarea materialului şi a gazelor în cuptorul de prăjire cu etaje. Calculul suprafeţei active. Mişcarea materialului şi a gazelor în cuptorul rotativ. Calculul suprafeţei active. Schimbul de căldură al arderii sulfurilor în strat. Cuptoarele pentru arderea sulfurilor metalice în suspensie. Mişcarea materialului şi a gazelor; metodica de calcul. Cuptoarele pentru arderea sulfurilor metalice în strat fluidizat. Mişcarea materialului şi gazelor; metodica de calcul. Elemente de calcul pentru cuptoarele electrice. Cuptorul electric cu rezistenţă. Calculul cuptorului. Cuptorul electric cu arc. Cuptorul pentru fabricarea carbidului. Tipuri. Cuptorul cu funcţionare continuă Elemente de calcul. Cuva, electrozii, alimentarea cu curent electric. Cuptoare de var. Tipuri de cuptoare de var. Date constructive. Încărcarea şi descărcarea automată a cuptorului de var. Cuptorul cu mufă pentru oxidarea zincului. Tipuri constructive. Dimensionarea cuptorului. Realizări în R.P.R. Perspective.	8
7.	Reactori pentru reacţii în sistem eterogen-gaz-solid. II. Teorii moderne ale catalizei. Reacţii fundamentale de proiectare. Reactori cu strat fix, mobil şi fluid. *Exemple.* Reactor pentru cracarea metanului. Reactor pentru conversia oxidului de carbon. Coloane pentru sinteza amoniacului. Reacţii la presiune ridicată. Dimensionare mecanică. Reactori pentru oxidarea bioxidului de sulf. Regimul optim al temperaturii, calculul timpului de contact şi al masei de contact în regim optim, izoterm, adiabatic şi politropic. Reactori pentru oxidarea amoniacului. Realizări în R.P.R. Perspective.	8
8.	Reactori pentru reacţii în sistem eterogen lichid-solid. Relaţii fundamentale. Reactori pentru atacarea cromitelor. Realizări în R.P.R. Perspective.	4
9.	Operarea reactorilor: măsură, control, automatizare. *Exemple*: instalaţia de sinteză a amoniacului, instalaţia de oxidare a bioxidului de sulf, instalaţia de superfosfat.	4
10.	Operaţii mecanice în industria chimică anorganică. *A*. Măcinare. *B*. Clasarea mecanică a materialelor măcinate. Site, ciururi, grătare. Caracteristicile sitelor, standarde referitoare la site. Cernerea, randamentul cernerii, factorii care o influenţează. Tipuri constructive de clasare. Grătare fixe şi grătare mobile. Site oscilante, vibratoare, rotative. Caracteristici, calculul putinţei motoarelor, principii pentru alegerea utilajului. *C*. Transportul substanţelor solide. Importanţa deosebită a transportului intern al solidelor în industria anorganică. Factorii tehnici, economici şi de protecţie a muncii care trebuie avuţi în vedere la rezolvarea problemei transportului intern. Date preliminare necesare pentru stabilirea schemei şi alegerea utilajului de transport. Clasificarea aparatelor de transport intern. Transportoare cu organ de tracţiune. Studiul organelor comune. Transportul cu bandă. Domenii de utilizare. Tipuri, scheme de transport cu bandă. Productivitatea transportului cu bandă. Posibilităţi de mărire a productivităţii. Calculul putinţei motorului. Determinarea numărului de inserţii. Protecţia personalului de deservire. Transportul cu palete, calculul productivităţii şi al putinţei motorului. Domenii de utilizare. Transportul elicoidal. Tipuri, domenii de utilizare. Elemente de calcul. Elevatoare. Tipuri, caracteristici. Domenii de utilizare, Calculul productivităţii şi al putinţei motorului. Transportul pneumatic. Scheme. Metodica de calcul. Aparatura auxiliară. Domenii de utilizare. Transportul uscător pneumatic. Transportoare gravitaţionale. Planuri înclinate, jgheaburi, tuburi, tobogane, rolganguri. Transportul pe sol cu şi fără şine în interiorul uzinei. Realizări în R.P.R. Perspective.	6
	Total	60

BIBLIOGRAFIE

(parţială)

1. Dolsolenko E., Maşini de ridicat şi transportat, Ed. Tehnică, 1952.
2. Tarasov P.I., Transportoare cu bandă, Ed. Tehnică, 1952.
3. Semiakin N.S., Vnutrizavodskii, transport, Mosk-Leningrad, 1955.
4. Alferov, Buncăre şi alimentatoare, 1946.
5. Smirnov S.A., Transportul şi depozitarea gazelor, Ed. Tehnică, 1955.
6. Manualul inginerului chimist, vol. III şi IV.
7. Spravocinik, Sernokislotka, Moscova, 1952.
8. Malin E.K., Tehnologia acidului sulfuric, Ed. Tehnică, 1952.
9. Cuzminik N.I., Tehnologia sernoi kisloti, 1955.
10. Amelin G.A., Proisvodstvo sernoi kisloti, 1956.
11. Atroscenko I.V., Tehnologia azotnoi kisloti, 1949.
12. Ramm M.V., Absorbioni protesi.
13. Egorov, Purificarea de H_2S şi CO_2.
14. Te-Pan-Go, Proizvodstov sodi, 1948.
15. Cernov F.V., Proizvodstvo Kalţinirovanii sodi, 1956.
16. Lerner E.I., Absorbţie în industria sodei calcinate, 1954.
17. Likulin I.G., Destiliaţia v proizvodstvo sodi, 1956.
18. Ghinzburg B.D., Calcule termotehnice etc., Ed. Tehnică, 1954.
19. Diomidovskii A.D., Peci ţvestoi metaluvghii, 1956.
20. Orociko I.D. · Teoreticeskie osnovi vedenii sintezov jidkih topliv, 1955.
21. Korndorf A.B., Tehnika visokih davlenii v himii, 1952.
22. Sneerson K.B., Elektriceskaia ocistka gazov, 1950.
23. Dimirakov G.V., ş.a., Tehnologia industriilor electrochimice, Ed. Tehnică, 1953.
24. Lebedev D.P. şi Scinttin A.A., Termotehnica, industrială, Ed. Tehnică, 1951.
25. Ullmann's Enzyklopädie etc., Dritte Auflage (diferite articole).
26. Corina U., Tehnologia amoniacului, 1957.
27. STAS-uri diferite.
28. Articole din Revista de Chimie ASIT — referitoare la realizările din uzinele noastre.
29. Principalele reviste de inginerie chimică din limbile: rusă, română, franceză, germană, italiană, engleză.

BREVETE

PROMOTOR ÎN REACŢIILE DE CLORURARE

Brevet R.P.R. nr. 41 062, înregistrat la 24 04.52

Data publicării 14.04.1959.

Titular: Ministerul Industriei Petrolului şi Chimiei. Autori: Prof. *Costin D. Nenițescu*, dr. *Ileana Necşoiu* şi dr. ing. *Alice Glatz*.

Folosirea azo-izobutiro-nitrilului în reacţiile de clorurare a toluenului în catenă şi a acidului acetic, are drept avantaj un timp de reacţie scurt; reacţiile pot avea loc la întuneric, se lucrează la temperaturi relativ joase şi se obţin produşi de clorurare incolori şi lipsiţi de răşini.

1. *Clorurarea toluenului în catenă.* Pentru obţinerea clorurii de benzil, se introduce un curent de clor cu viteză mare, în toluen, la întuneric, în prezenţa a 0,1 % azo-izobutironitril, temperatura menţinîndu-se între 85 şi 90°C. Se opreşte introducerea clorului cînd se ajunge la o densitate de 7°Bé. Produsul se supune unei distilări fracţionate la presiune redusă.

2. *Clorurarea acidului acetic.* Acidul monoclor-acetic rezultă din clorurarea acidului acetic în prezenţa a 0,2 % promotor la 90°C, la întuneric. Clorurarea se întrerupe atunci cînd cantitatea de clor absorbită corespunde unei cloruări a acidului acetic de 50 %.

Produsul de reacţie se distilă apoi pentru a se înlătura acidul acetic neclorurat. Prin răcire, cristalizează acidul monoclor-acetic.

În dorința de a veni în ajutorul inginerilor și tehnicienilor din întreprinderi și institute pentru ridicarea nivelului lor profesional și îmbunătățirea continuă a proceselor tehnologice, revista noastră publică referate din publicațiile de specialitate asupra ultimelor noutăți din domeniul tehnologiei chimice.

Tovarășii care doresc să cunoască materialul de bază recenzat se vor adresa redacției, indicînd titlul materialului și numerele indicative aflate la sfîrșitul lui.

Chimie Organică

TELOMERIZAREA ETILENEI CU TETRACLOR-ETILENĂ

Olefinele clorurate nu sînt polimerizabile, însă iau parte la reacția de telomerizare cu olefinele, în calitate de transmițătoare a reacției înlănțuite și ca surse de grupe terminale conform schemei:

$$Cl_2C = CCl_2 + n\,CH_2 = CH_2 \xrightarrow{\text{inițiator}} Cl\,(CH_2-CH_2)_n\,CCl = CCl_2$$

Drept inițiatori se întrebuințează peroxizi organici, de exemplu peroxid de benzoil, sau terțiarbutil.

S-a lucrat la temperatura de 140°C și la presiuni de 50 — 200 at. În amestecul de reacție s-a putut identifica 1,1,2,4-tetraclor-buten-1; 1,1,2,6-tetraclorhexen-6 și 1,1,2,8-tetraclor-octen-1.

S-a constatat că tetraclor-etilena este mai puțin activă în reacțiile de telomerizare decît cloroformul sau tetraclorura de carbon. Gradul de conversie al tetraclor-etilenei crește sensibil în prezența apei.

Randamentul în tetracloralcani superiori crește paralel cu creșterea presiunii.

011 — 4 — 022

O NOUA METODĂ DE OBȚINERE A NITRILULUI ACRILIC

Nitritul acrilic poate fi obținut, folosind ca materii prime pe de o parte un amestec uzual de propan-propilenă, așa cum acesta se obține în rafinării, pe de altă parte amoniac. Prin oxidarea catalitică a propilenei cu aer, în prezența unui catalizator se formează acroleină. Prin reacția acroleinei cu amoniac, se formează fie un compus amoniacal al acroleinei, fie un trimer. Primul poate fi transformat în nitril acrilic prin dehidrogenare și deshidratare concomitentă, iar trimerul prin dehidrogenare. Toate reacțiile au loc în fază gazoasă.

011 — 4 — 023

SILOXANE POLIMER-HOMOLOAGE CU GRUPE FUNCȚIONALE

Au fost sintetizate siloxane homoloage, avînd grupe funcționale terminale, conform formulei generale:

$$R[-Si(CH_3)_2-O]_n-Si(CH_3)_2-R' \quad (I)$$

în care $n = 1-5$.

Sintezele au fost efectuate prin introducerea radicalilor prin intermediul compușilor metal-organici, în diclor-polisiloxane, după formula (I), în care R și R' înseamnă Cl. Această metodă de sinteză, propusă de mai mult timp, nu s-a putut realiza pînă în prezent, deoarece compușii organo-magnezieni reacționează nu numai cu atomii de clor, dar cauzează concomitent scindarea legăturii siloxanice. Cercetările recente au arătat că reacția dorită are loc în condiții bune, dacă se întrebuințează compuși litiu-organici sau compuși organo-magnezieni foarte activi, ca de exemplu halogenuri de alil-magneziu. În acest caz, se pot obține, cu randamente bune, derivați mono-și bifuncționali, conform formulei (I), unde R poate fi clor, alchil sau aril, iar R' alil, sau unde atît R cît și R' înseamnă alil. În anumite condiții s-au putut obține derivați divinilici, care pot fi polimerizați sau copolimerizați.

Mono- și diclor-polisiloxanele pot fi reduse în mono-și dihidride, care reacționează cu molecule nesaturate. Din dihidrurile de polisiloxan, cu compuși divinilici, se formează printr-o reacție de poliadiție compuși macromoleculari de tip nou, la care radicalii de polisiloxan sînt legați prin intermediul legăturilor siliciu carbon.

011 — 4 — 024

FOLOSIREA STEARATULUI DE VINIL

Steatratul de vinil se întrebuințează la sinteza copolimerilor, de exemplu, împreună cu acetatul de vinil sau cu clorura de vinil. Copolimerii obținuți au o flexibilitate permanentă. Copolimerul cu acetat de vinil, cu un conținut de 15% stearat, este plastic și impermeabil la apă și la grăsimi. De aceea, acest copolimer poate fi folosit la vopseli emulsionate, la impregnarea hîrtiei pentru ambalarea alimentelor și la impregnarea hîrtiei laminate.

Prin polimerizarea stearatului de vinil, se obțin ceruri sintetice, care se dizolvă ușor în hidrocarburi și în hidrocarburi clorurate.

Copolimerul stirenului cu o cantitate mică de stearat de vinil este mai plastic și rezistența sa la lovire crește.

011 — 4 — 025

ALCOOLI α, α, ω-TRIHIDRO-PERFLUORURAȚI

Alcoolii trihidro-perfluoruraţi, avînd formula generală $H(CF_2.CF_2)_nCH_2OH$, în care $n=1-6$, se obțin prin telomerizarea tetrafluoretilenei în alcool metilic, în prezența unui catalizator care eliberează radicalii liberi. Acești alcooli, esterii lor, precum și acizii carboxilici obținuți prin oxidarea lor, sînt foarte stabili din punct de vedere chimic și pot servi ca agenți superficiali activi, lubrifianți la temperaturi înalte și ca monomeri pentru copolimerizare.

011 — 4 — 026

COPOLIMERI DIN FLUORURĂ DE VINILIDEN ȘI HEXAFLUORPROPILENĂ

Această cercetare a fost stimulată de faptul că există o necesitate pentru elastomerii rezistenți la temperaturi înalte, la agenți chimici, care nu se umflă sub acțiunea lubrifianților, combustibililor și a fluidelor hidraulice.

Copolimerii de fluorură de viniliden și hexafluorpropilenă au fost obținuți în fază de emulsie, la 100°C, în autoclave confecționate din oțel inoxidabil, folosind un sistem de catalizator compus din persulfat și bisulfit. Drept emulgator s-a întrebuințat perfluoroctanat de amoniu, care nu reacționează cu compușii monomeri sau cu catalizatorii. Avînd în vedere că viteza de polimerizare a celor doi monomeri este diferită, trebuie să fie luate măsuri pentru eliminarea, sau cel puțin micșorarea, formării produselor heterogene.

Elastomerii rezultați sînt amorfi, cu greutăți moleculare pînă la 150 000. Proprietățile fizice ale copolimerului, care are denumirea comercială de Viton A, sînt comparabile celorlalți elastomeri care pot fi ușor prelucrați.

Copolimerul poate fi ușor vulcanizat, prin formarea catenelor transversale între catenele principale, cu ajutorul peroxizilor, radiațiilor de mare energie sau al aminelor polifuncționale.

Se crede că din cauza proprietăților avantajoase, și în special din cauza stabilității termice, Viton A va găsi o utilizare importantă în aviație.

011 — 4 — 027

UN NOU ANTIOXIDANT Noul antioxidant 2,2'-tio-bis-(4-metil-6-terţiar-butil-fenol), folosit în concentraţii joase, este foarte eficace împotriva degradării prin oxidare la temperaturi ridicate a polietilenei, hidrocarburilor, cauciucului, polistirenului, cerurilor etc. Avînd în vedere că noul compus are un punct de topire scăzut, el poate fi uşor amestecat cu diverse produse.

Din cauza toxicităţii reduse, se crede că acest antioxidant va putea fi folosit la stabilizarea uleiurilor vegetale şi a grăsimilor animale.

011—4—028

O NOUĂ METODĂ DE OBŢINERE A COMPUŞILOR MACROMOLECULARI STEREOSPECIFICI Noua metodă se bazează pe faptul că ureea, tioureea şi alte combinaţii chimice, formează compuşi complecşi de tip clatrat cu molecule organice liniare. Acest tipe ste caracterizat prin faptul că reţeaua spaţială a cristalelor de uree (sau tiouree etc.) conţine aşazise canale, în care intră molecula celuilalt compus. Astfel monomerul inclus în reţeaua cristalină şi iradiat cu raze electronice de mare energie se polimerizează prin creşterea ordonată a moleculei, fără nici o ramificare.

În mod practic, polibutadiena izotactică se obţine în modul următor: întîi se formează compusul complex din uree şi butadienă, apoi acesta este supus razelor electronice, avînd o energie de 1 meV. După polimerizare ureea se elimină prin spălare cu apă şi se obţine polibutadiena, sub formă de masă solidă cu structură cristalină, spre deosebire de polibutadiena obişnuită, care este un cauciuc sintetic.

În mod similar au fost obţinuţi polimeri stereospecifici din clorură de vinil, clorură de viniliden, ciclohexadienă şi nitril acrilic.

Forma şi dimensiunea monomerului trebuie să fie corespunzătoare canalului în interiorul reţelei spaţiale. De aceea, un compus care este capabil de a forma complecşi de tip clatrat se potriveşte numai pentru un număr mic de monomeri.

011—4—029

REACŢIA DIENELOR CONJUGATE CU CLORURĂ CUPRICĂ În urma cercetărilor efectuate asupra separării izoprenului şi a piperilenei din amestecuri de hidrocarburi cu cinci atomi de carbon, cu ajutorul clorurii cuproase solide, a fost observat că absorbţia dienelor este cantitativă în prezenţa unei cantităţi de 2—3% metanol, care serveşte drept catalizator. Metanolul este adăugat direct amestecului de hidrocarburi şi absorbţia este rapidă şi cantitativă.

Această reacţie a fost extinsă cu succes la separarea stirenului de etil-benzen şi la alţi compuşi vinilici ai benzenului, ca de exemplu la viniltoluen şi la divinil-benzen. Reacţia clorurii cuproase cu compuşii vinilici este exotermă, din care cauză trebuie să se lucreze la temperatură scăzută (—15°C). Compusul de absorbţie cu stiren se descompune reversibil la 35°C. O moleculă de clorură cuproasă absoarbe două molecule de stiren.

011—4—030

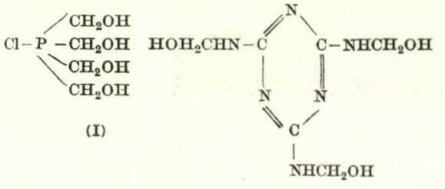
IGNIFUGAREA FIBRELOR CELULOZICE Prin ingnifugare se urmăreşte pe de o parte carbonizarea fără izbucnirea flacării, a materialelor celulozice în contact direct cu focul, iar pe de altă parte, împiedicarea formării jăratecului. Efectul de carbonizare poate fi obţinut cu ajutorul fosfaţilor, din cauză că acidul fosforic este un bun agent de dehidratizare. Prezenţa halogenilor, a clorului şi în special a bromului împiedică aprinderea substanţelor volatile, care se formează la încălzirea celulozei şi astfel nu se formează flacără. Se cere ca un agent de ignifugare să fie rezistent la spălat, atît cu apă, cît şi cu soluţii organice.

Prin încălzirea sub reflux a pentaclorurii de fosfor cu clorură de amoniu în tetracloretan, se formează un amestec de cloruri fosfonitrilice, solubile în solvenţi organici, ale căror atomi de clor pot reacţiona cu celuloza, formînd derivaţi chimici rezistenţi la foc. Din cauza hidrolizei lente însă, se formează acid clorhidric care distruge încet materialul impregnat.

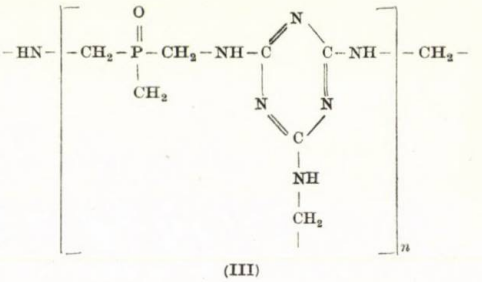
Conform unui brevet recent se obţine esterul 2,3-dibrompropilic al clorurii de fosfonitril, prin reacţia alcoolului 2,3-dibrompropilic cu clorura de fosfonitril în piridină. Acest compus are un efect foarte bun de ignifugare asupra bumbacului, dar nu poate fi aplicat decît cu ajutorul unui solvent organic.

Un agent bun de ignifugare, aplicabil din soluţie apoasă, se obţine prin reacţia bromoformului cu esterul alilic al clorurii de fosfonitril. Bumbacul impregnat cu acest produs se supune unui tratament termic timp de şase minute, la 140°C, pentru polimerizarea agentului de ignifugare, care formează un compus macromolecular tridimensional.

Un produs de policondensare (III), clorura de tetrakis (-hidroxi-metil)-fosfoniu (I) cu trimetilol-melamină (II):

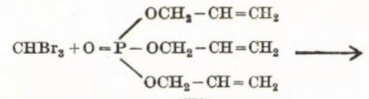


(I) (II)

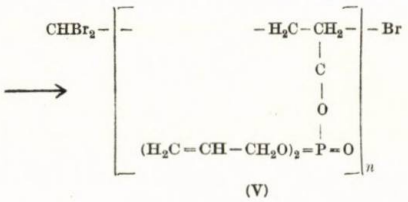


(III)

aşa-numita răşină THPC este copolimerizată cu aductul format din bromoform (IV) şi fosfat de trialil (V):



(IV)



(V)

Copolimerul are proprietăţi excelente de ignifugare, care rezistă la săpun şi la sodă la fierbere. Rezistenţa la tracţiune a materialului ignifugat este neschimbată sau numai puţin slăbită. Ignifugarea are loc în soluţie apoasă prin dizolvarea răşinii THPC şi a trimetilol-melaminei în apă şi adăugarea emulsiei apoase a aductului bromoformului cu fosfat de trialil. Se mai adaugă uree, un precondensat din metilol-melamină şi tiosuccinat de tetrabutil, care serveşte drept plastifiant.

011—4—031

FOLOSIREA CATALIZATORILOR OXIDICI CA PROMOTORI LA POLIMERIZAREA ETILENEI Este cunoscut că etilena poate fi polimerizată uşor la presiuni de sub 70 kg/cm², folosind catalizatori pe suport, ca de exemplu nichel pe cărbune, oxid de molibden pe alumină şi oxid de crom pe silice-alumină. La folosirea oxidului de molibden promotorii ca de exemplu hidrura de sodiu, hidrura de calciu, precum şi hidrura de litiu-aluminiu măresc considerabil randamentul, prin reducerea catalizatorului şi prin prevenirea otrăvirii acestuia, dar şi prin participarea directă în reacţie.

Pe baza cercetărilor efectuate asupra catalizatorilor suportaţi şi a promotorilor, s-au stabilit următoarele:

— Oxizii metalelor din grupa V-a a sistemului periodic sînt catalizatori adecvaţi. Oxidul de vanadiu şi oxidul de niobiu au aceeaşi activitate. Catalizatorii activi de oxid de vanadiu au fost preparaţi prin folosirea aluminei, silicei şi a argilei ca suport. Oxidul de tantal este mai puţin activ.

— Catalizatori mai activi au fost găsiţi printre oxizii metalelor din grupa VI-a a sistemului periodic. Cel mai activ este oxidul de molibden, însă şi oxidul de wolfram este destul de activ pe un suport adecvat. Oxidul de crom pe un suport de silice-aluminiu dă randamente bune.

— Din grupa VIII-a a sistemului periodic, oxidul de nichel şi de cobalt pe cărbune şi în prealabil reduşi parţial cu hidrogen, servesc drept catalizatori.

— Suporţi activi provin din grupele a III-a şi a IV-a ale sistemului periodic. Aceştia sînt alumina, silicea, oxidul de zirconiu şi cărbunele. Superioritatea aluminei asupra cărbunelui arată clar că suportul are un rol important în chimismul reacţiei.

— Promotorii studiaţi provin din grupele a I-a, a II-a şi a III-a ale sistemului periodic. Metalele alcaline, ca de exemplu sodiu şi litiu, sînt foarte eficace. Hidrurile metalelor alcaline sînt, de asemenea, active. Metalele alcalino-pămîntoase au o activitate moderată. Este surprinzător că şi carbura de calciu este un promotor activ. Hidrurile metalelor alcalino-pămîntoase sînt mai active decît metalele respective. Se propune folosirea scalei de electronegativitate a lui Pauling, pentru compararea activităţii promotorilor. Promotorii cei mai activi au elecronegativităţi cuprinse între 0,85—1,05.

Este de remarcat că acelaşi fel de polietilenă, avînd o densitate înaltă, poate fi obţinută prin folosirea unei serii întregi de sisteme de catalizator-suport-promotor.

Polimerii avînd o densitate de peste 0,96 conţin două legături duble pe 1 000 atomi de carbon.

011—4—032

FOLOSIREA COMPUŞILOR ORGANO-METALICI DREPT CATALIZATORI PENTRU POLIMERI IZOTACTICI Prin folosirea drept catalizatori a compuşilor organometalici, asociaţi cu halogenurile metalelor de tranziţie, s-au putut sintetiza macromolecule avînd o structură tot atît de regulată ca şi compuşii macromoleculari naturali.

Primul catalizator de acest gen a fost cel descris de Ziegler, obţinut prin reacţia tetraclorurii de titan cu trialchil-aluminiu. Reacţia între aceşti compuşi este complicată şi comportă mai multe faze. După alchilarea în prima fază a titanului, urmează descompunerea succesivă homolitică a compuşilor de titan triclor-monoalchilaţi, prin formarea concomitentă a radicalilor liberi şi reducerea titanului de la starea tetravalentă, la starea trivalentă sau mai inferioară.

La reacţia compuşilor de alchil-aluminiu cu tetrahalogenura de titan se formează un precipitat de compoziţie variabilă, care are o acţiune catalitică de multe ori foarte accentuată.

Din cauză că reacţia primară între $TiCl_4$ şi alchil-aluminiu constă în formarea compuşilor de titan alchilaţi, se crede în general, că sistemul $TiCl_4—AlR_3$ serveşte ca iniţiator de polimerizare prin radicali liberi, iar radicalii de alchil monomeri, absorbiţi într-o succesiune regulată pe suprafaţa fazei solide, se leagă de altul, formîndu-se structuri sterice ordonate. Aceşti catalizatori pot iniţia polimerizarea stirenului sau a hidrocarburilor diolefinice, nu însă a α-olefinelor, la temperatură şi presiune joasă.

La studierea polimerizării α-olefinelor s-au putut găsi catalizatori stereospecifici foarte eficace şi foarte stabili. Aceştia au fost obţinuţi prin contactul halogenurilor cristaline insolubile ale metalelor de tranziţie bi- şi trivalente cu compuşii organo-metalici (trietil-aluminiu, dietil-beriliu etc.). Dacă însă aceiaşi compuşi organo-metalici sînt absorbiţi pe un suport amorf, atunci compuşii macromoleculari formaţi prin polimerizare sînt şi ei amorfi.

Mecanismul formării polimerilor izotactici poate fi explicat prin prezenţa valenţelor coordinative specifice în catalizatorii folosiţi în reacţie. În sprijinul acestei teze au fost aduse o serie de argumente valabile.

Dintre compuşii macromoleculari izotactici, cei mai interesanţi din punct de vedere industrial sînt acei care pot fi sintetizaţi pe baza monomerilor vinilici de mare tonaj, adică: propena, butena şi stirenul, rezultînd polipropilena, polibutena şi polistirenul izotactic.

Dintre aceste produse, producţia industrială a polipropilenei a fost începută.

011—4—033

TENDINŢELE DE DEZVOLTARE CELE MAI IMPORTANTE ÎN CHIMIA COMPUŞILOR MACROMOLECULARI ORGANICI AI SILICIULUI Una dintre problemele cele mai importante ale cercetării este transformarea catalitică a produselor ciclice rezultate la hidroliza alchil(aril)-halogenurilor, în compuşi macromoleculari. O problemă dificilă, dar foarte promiţătoare este obţinerea polimerilor înalţi, care conţin grupe polare în radicalul organic legat direct la siliciu. Dificultatea constă în faptul că stabilitatea legăturii între siliciu şi radicalul organic este de multe ori slăbită prin introducerea acestor grupe. Sînt, de asemenea, interesanţi compuşii care conţin grupe funcţionale nu numai la atomul de carbon dar şi la siliciu. Grupele polare pot fi introduse în acest caz prin clorurarea alchil- sau aril-clorsilanelor. Produsul care conţine fenil-triclor-silan clorurat are o rezistenţă cu 16—20% mai mare decît produsul obţinut din compuşii neclorurati.

Atomul de clor din radicalul organic poate fi înlocuit cu alte grupe funcţionale conform schemei:

$$ClCH_2Si(OC_2H_5)_3 + H_2C=C(CH_3)COOK \rightarrow KCl + H_2=C(CH_3)COOCH_2Si(OC_2H_5)_3$$

sau

$$ClCH_2SiCH_3(OR)_2 + 2C_6H_5NH_2 \rightarrow C_6H_5NHCH_2SiCH_3(OR)_2 + C_6H_5NH_2 \cdot HCl$$

Prin hidroliza consecutivă a compuşilor individuali sau a amestecurilor diverşilor compuşi de acest tip se obţin polimeri care conţin, de exemplu, grupa fenilamino-metilică.

Obţinerea compuşilor macromoleculari care conţin în radicalul organic grupe hidroxilice este mai dificilă, din cauza izomerizării.

Deoarece silanele tetrasubstituite nu sînt adecvate pentru obţinerea polimerilor înalţi, reacţiile prin care se pot transforma aceste produse în compuşi polimerizabili au o importanţă deosebită. De exemplu, prin acţiunea acidului sulfuric asupra silanelor tetrasubstituite, care conţin în molecula lor un radical metil sau fenil legat direct la siliciu, se poate obţine un dimer:

$$2(CH_3)_3SiCH_2CH_2COOH + H_2SO_4 \rightarrow$$

$$\rightarrow 2CH_4 + HOOCCH_2CH_2Si(CH_3)_2OSO_2OSi(CH_3)_2CH_2CH_2COOH \xrightarrow[\text{Hidroliza}]{H_2O}$$

$$H_2SO_4 + HOOCCH_2CH_2Si(CH_3)_2OSi(CH_3)_2CH_2CH_2COOH$$

Dacă această reacţie se efectuează în prezenţa polidimetilsiloxanelor ciclice, atunci se formează polimeri liniari, care conţin grupe carboxilice terminale.

Deosebit de interesante sînt cercetările în vederea obţinerii polimerilor liniari şi ramificaţi, conform schemei:

$$n(R_2SiO)_2SiCl_2 + nH_2O \rightarrow \left[\begin{array}{c} OSiR_3 \\ | \\ -Si-O- \\ | \\ OSiR_3 \end{array}\right]_n + 2nHCl$$

Prea puţin cunoscute sînt blocpolimerizările şi polimerizările grefate între diferitele poliorgano-siloxane şi polimerii organici. O blocpolimerizare poate fi reprezentată în modul următor:

$$\begin{array}{l} R_x \\ | \\ -SiOH \\ | \\ C_6H_5 \end{array} + \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ ROSi- \\ | \\ CH_3 \end{array} \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ -O-Si- \\ | \\ CH_3 \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} R_x \\ | \\ -Si- \\ | \\ C_6H_5 \end{array} \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ -O-Si- \\ | \\ CH_3 \end{array} + ROH$$

unde R_x înseamnă $-C_6H_5$, ClC_6H_4-, $-C_6H_5NH-CH_2-$, R_2N-CH_2- etc.

O etapă importantă în dezvoltarea chimiei siliconilor o reprezintă sinteza polimerilor, care constau din catene alcătuite din siliciu, oxigen şi metale. Aceşti polimeri sînt denumiţi poliorganometal-siloxane. Pînă în prezent se cunosc numai puţine metode care servesc la sinteza lor şi nici acestea nu pot fi considerate ca metode generale.

Pentru introducerea aluminiului, titanului, staniului, nichelului şi a cobaltului se menţionează metoda de hidroliză a alchil (aril)-halogen-silanelor cu clorurile sau cu derivaţii alcoxilici ai metalelor, după cum urmează :

$$R_2Si(OR)_2 + (RO)_3M \xrightarrow{H_2O} ROSiR_2OM(OR)_2 + 2ROH;$$

$$R_2SiCl_2 + MCl_3 \xrightarrow[\text{acceptor}]{NaOH + H_2O} -O-R_2Si-O-M\begin{matrix}C-\\C-\end{matrix} + NaCl$$

O altă metodă se bazează pe următoarea reacţie :

$$3RSi(OH)_2ONa + MCl_3 \longrightarrow [RSi(OH)_2O]_3Me + 3NaCl$$

$$n\,[RSi(OH)_2O]_3M \longrightarrow [RSi(O)O]_3M]_n + 3nH_2O$$

Stibiul şi borul pot fi introduşi în catena siloxanică prin condensări heterofuncţionale :

$$R_2Si(OR)_2 + C_6H_5B(OCOCH_3)_2 \longrightarrow CH_3COOR + RO\,[SiR_2OBC_6H_5]OCOCH_3$$

O altă sinteză care serveşte la introducerea titanului şi aluminiului şi eventual a altor metale are loc conform schemei :

$$R_2SiCl_2 + [R_3SiO]_2TiCl_2 + 2H_2O \longrightarrow -O-SiR_2O-Ti(OSiR_3)_2-O- + 4HCl$$

sau

$$R_2Si(OR)_2 + R_3SiOAl(OR_2) + H_2O \longrightarrow RO\,[SiR_2OAl(OSiR_3)]OR + 2ROH$$

Sînt interesante produsele care conţin în catena principală numai atomi de aluminiu şi de oxigen, pe cînd catenele laterale sînt formate din grupe trialchilsiloxi. Aceste poliorganosiloxialumoxane avînd formula generală — $OAl(OSiR_3)OAl\text{-}(OSiR_3)O$ — au o rezistenţă chimică superioară compuşilor macromoleculari cunoscuţi pînă în prezent. Aceşti compuşi au fost obţinuţi prin hidroliza treptată a trioxi-(trietilsiloxi)- aluminiului, în prezenţa cantităţilor insuficiente de apă, conform schemei :

$$2\,[(C_2H_5)_3SiO]_3Al \xrightarrow{H_2O} [(C_2H_5)_3SiO]_2Al-O-Al\,[OSi(C_2H_5)_3]_2 \xrightarrow{H_2O}$$

$$[(C_2H_5)_3SiO]_2Al-O-Al\,[OSi(C_2H_5)_3OH + (C_2H_5)_3SiOH, \text{ etc.}$$

La început se formează polimeri ciclici sau liniari, fără ramificaţii, iar într-un stadiu mai avansat se formează catene ramificate sau chiar structuri tridimensionale. Poliorganoalumoxanele se dizolvă în solvenţi organici cu puncte de topire joase şi sînt termorigide. Prin folosirea acidului trimetil-sililfosforic se obţin copolimeri care conţin fosfor în molecula lor.

Le cercetările executate asupra compuşilor titanului s-a observat că tetraoxi (-trimetilol-siloxi)-titanul se polimerizează în mediu apos în prezenţă de catalizator, formîndu-se pelicule dure şi transparente. Aceşti polimeri au catene liniare

$$(R_3SiO_3)Ti-[-OTi(OSiR_3)_2-]_n-OTi(OSiR_3)_3$$

sau ramificate, sau formează structuri tridimensionale. Ei sînt insolubili în solvenţi organici şi sînt infuzibili.

Prin copolimerizare se pot obţine combinaţiile cele mai diferite, ca de exemplu :

$$-Al(OSiR_3)-O-\overset{O}{\overset{\|}{P}}(CH_3)-OH + ROSiR_2OM-O-\overset{O}{\overset{\|}{P}}(OSiR_3)(CH_3)-O- \longrightarrow$$

$$\longrightarrow Al(OSiR_3)O\overset{O}{\overset{\|}{P}}(CH_3)-O-SiR_2OM-O-\overset{O}{\overset{\|}{P}}(OSiR_3)(CH_3)-O- + ROH$$

Compuşii macromoleculari liniari organo-anorganici sînt încă puţin cunoscuţi, cu toate că aceştia pot fi adecvaţi la obţinerea plastelor, lacurilor şi fibrelor. Ei pot fi sintetizaţi de exemplu prin combinarea grupelor aromatice cu siloxani :

$$n\,ClSiR_2C_6H_4SiR_2Cl \xrightarrow{H_2O} HO[SiR_2C_6H_4SiR_2OSiR_2C_6H_4SiR_2O]_mH + 2nHCl$$

Grupa aromatică poate fi substituită cu Cl, F, etc., iar ca grupe aromatice se pot întrebuinţa în afară de $-C_6H_4-$ şi altele, ca de exemplu $-C_6H_4-C_6H_4-$, $-C_{10}H_6-$, $H_2C-C_6H_4-CH_2-$, etc.

Polimerii care conţin grupe esterice se obţin din acizi bibazici cu un conţinut de siliciu, cu polialcooli, ca de exemplu :

$$HOOCCH_2CH_2SiR_2OSiR_2CH_2CH_2COOH + HOCH_2CH_2OH \longrightarrow$$

$$\longrightarrow HOOCCH_2CH_2SiR_2OSiR_2CH_2CH_2COOCH_2CH_2OH + H_2O$$

Polimeri analogi pot fi obţinuţi prin bloc olimerizare în răşini epoxilice.

Acizii siliciu-organici formează cu diaminele, poliamide, iar polieterii sau poliacizii cu izocianaţii dau poliuretani.

Compuşi cu catene ramificate sau cu structuri tridimensionale se pot obţine dacă sînt prezenţi în monomer atomi de siliciu cu grupe funcţionale.

Compuşii care conţin în catena lor, pe lîngă atomi de carbon şi grupe siloxan, formează la polimerizare şi la hidroliză următoarele structuri :

$$n\,CH_2=\underset{CH_3}{\overset{|}{C}}-COOCH_2Si(OR)_3 \xrightarrow{H_2O} -Si(CH_3)(CH_3)-O-Si(CH_3)(CH_3)-\underset{O}{\overset{|}{C}}=O\;\;\underset{O}{\overset{|}{C}}=O-\underset{H_3C}{\overset{|}{C}}-CH_2-\underset{CH_3}{\overset{|}{C}}-CH_2-$$

Recent au fost sintetizate o serie întreagă de hidrocarburi nesaturate cu un conţinut de siliciu. S-a observat că aceşti compuşi se polimerizează mai greu decît compuşii analogi saturaţi. Lucrînd sub presiune înaltă au fost obţinuţi compuşi macromoleculari cu un grad înalt de polimerizare. Compuşii macromoleculari micşti, organici-silicoorganici pot fi obţinuţi prin diverse metode chimice, mecanice sau prin ultrasunet.

De exemplu, se obţine un elastomer termorezistent din polidimetil-siloxan şi politetrafluor-etilenă, prin frecări energice între valţuri. Prin sol citarea mecanică se rup catenele prin formare de macro-radicale, care apoi se recombină între ele.

Formarea lor are loc conform schemei :

$$-\underset{R}{\overset{|}{Si}}-O-\underset{R}{\overset{|}{Si}}-O-\underset{R}{\overset{|}{Si}}- \longrightarrow \underset{R}{\overset{|}{Si}}-O-\underset{R}{\overset{|}{Si}}\cdot + \cdot O-\underset{R}{\overset{|}{Si}}\,;\; -\underset{F}{\overset{|}{\underset{F}{\overset{|}{C}}}}-\underset{F}{\overset{|}{\underset{F}{\overset{|}{C}}}}- \longrightarrow -\underset{F}{\overset{|}{\underset{F}{\overset{|}{C}}}}\cdot + \cdot\underset{F}{\overset{|}{\underset{F}{\overset{|}{C}}}}-\,;$$

$$-\underset{F}{\overset{|}{C}}\cdot + -\underset{R}{\overset{|}{Si}}-O-\underset{R}{\overset{|}{Si}}\cdot \longrightarrow -\underset{F}{\overset{|}{\underset{F}{\overset{|}{C}}}}-\underset{R}{\overset{|}{Si}}-O-\underset{R}{\overset{|}{Si}}\,;\; -\underset{F}{\overset{|}{C}}\cdot + -\underset{R}{\overset{|}{Si}}-O\cdot \longrightarrow -\underset{R}{\overset{|}{Si}}-O-\underset{F}{\overset{|}{\underset{F}{\overset{|}{C}}}}-$$

Produse similare se obţin cu ajutorul ultrasunetului.

011—4—033

PROBLEME NOI ÎN FABRICAREA ÎNGRĂŞĂMINTELOR CU FOSFOR

În zilele de 11—13 septembrie 1959 a avut loc la U.S.A.S. Năvodari o consfătuire care a dezbătut problemele legate de tehnologia nouă în fabricarea îngrăşămintelor cu fosfor şi aplicarea lor în agricultură.

Consfătuirea a fost iniţiată de Comisia de Îngrăşăminte chimice din cadrul Consiliului Central ASIT şi organizată de Cercul ASIT U.S.A.S. Năvodari în colaborare cu Filiala Regională ASIT Constanţa.

Consfătuirea s-a bucurat de sprijinul şi prezenţa permanentă a organelor din Conducerea Regiunii de Partid Constanţa.

La această consfătuire au participat tehnicieni şi ingineri din fabricile producătoare de îngrăşăminte chimice, din unităţile agricole socialiste, din Ministerul Industriei Petrolului şi Chimiei, Ministerul Agriculturii şi Silviculturii, Institutele de Cercetări şi Proiectări Departamentale, Institutul de Cercetări al Academiei R.P.R., C.S.P., Chimimport.

Consfătuirea a fost precedată de vizitarea uzinei Năvodari, cea mai nouă fabrică de îngrăşăminte din ţara noastră, realizată după proiecte sovietice şi cu utilaj sovietic, fabrică care reprezintă aplicarea celor mai noi metode în obţinerea acidului sulfuric şi a superfosfatului.

Şedinţa plenară a fost deschisă de tov. ing. T. Sorin, director general al direcţiei generale anorganice şi metalurgiei neferoase din M.I.P.Ch., care a adus salut consfătuirii din partea conducerii ministerului.

Cuvîntul de deschidere a fost ţinut de tov. ing. N. Grădinaru, directorul uzinei Năvodari, care a arătat importanţa acestei consfătuiri pentru industria şi agricultura ţării noastre. Pe baza rezultatelor obţinute în uzina Năvodari, consfătuirea va analiza probleme de înalt nivel tehnic, a căror rezolvare va aduce noi contribuţii la perfecţionarea industriei de îngrăşăminte cu fosfor.

După cuvîntul de deschidere, s-au prezentat un număr de 14 referate.

Referatul *„Perspectivele de dezvoltare a industriei de îngrăşăminte cu fosfor în R.P.R.”*, prezentat de tov. ing. I. Deixner din M.I.P.Ch., a arătat că tendinţele noi în industria de îngrăşăminte se axează pe producerea îngrăşămintelor concentrate, îngrăşămintelor complexe şi a celor lichide. Îngrăşămintele cu fosfor se vor fabrica în cea mai mare parte ca superfosfat simplu granulat, o parte se va produce sub formă de îngrăşăminte complexe NP sau NPK şi sub formă de superfosfat concentrat în cazul cînd studiile tehnico-economice vor dovedi rentabilitatea acestui sortiment. Industria de îngrăşăminte cu fosfor se dezvoltă pe baza cantităţilor importante de acid sulfuric ce sînt puse la dispoziţie de către sectorul de metalurgie neferoasă, care este în plină dezvoltare.

Tov. ing. D. Teaci din M.A.S. a prezentat un studiu interesant privind *„Starea de mobilitate a fosforului în solurile zonale din Dobrogea şi probleme legate de aplicarea îngrăşămintelor cu fosfor în această regiune”*. Lucrarea a fost urmărită cu mult interes, deoarece s-au prezentat rezultatele referitoare la practica aplicării îngrăşămintelor cu fosfor în Dobrogea. Astfel, s-a arătat că superfosfatul granulat este mult mai eficient decît cel sub formă de praf şi că sporurile obţinute la kilogramul de substanţă activă sînt de peste două ori mai mari.

Tov. prof. D. Davidescu, rectorul Institutului Agronomic „N. Bălcescu” din Bucureşti a prezentat referatul *„Eficienţa îngrăşămintelor cu fosfor în R.P.R.”*. Lucrarea a reprezentat o sinteză a experienţelor făcute la I.C.A.R. asupra stării de fertilitate a solurilor ţării noastre din punct de vedere al comportării îngrăşămîntului folosit şi metoda de încorporare. Eficienţa îngrăşămintelor cu fosfor în raport cu condiţiile de sol, plantă, forma îngrăşămintelor cu fosfor în cele mai variate condiţii de sol şi climă au dus astăzi la folosirea a 30 kg îngrăşăminte/ha, faţă de 0,8 kg/ha în 1938, iar pentru viitorul apropiat se prevede folosirea a 300 kg/ha.

Ing. C. Sîrbu şi ing. M. Mann au prezentat un studiu efectuat în cadrul ICECHIM, privind *„Posibilităţi de valorificare a fluorului din industria de îngrăşăminte cu fosfor”*. Prin lucrările efectuate, s-a pus la punct un procedeu de obţinere a fluorsilicatului de zinc din acidul fluorsilicic, subprodus din industria îngrăşămintelor cu fosfor. Referatul a arătat că tendinţele în dezvoltarea produşilor compuşilor fluoruraţi sînt îndreptate spre lărgirea sortimentului fluorurilor, pentru obţinerea cărora pot fi folosite gazele industriale cu conţinut de fluor. Pe baza acestor fluoruri se pot fabrica diferiţi compuşi anorganici şi organici, al căror domeniu de folosire este în continuă creştere.

Referatul tovarăşilor ing. M. Mann şi ing. E. Tomescu a sintetizat cercetările efectuate la ICECHIM privind *„Maturizarea rapidă a superfosfatului”*. Perioada de maturizare reprezintă principala strangulare a procesului de fabricaţie a superfosfatului şi de aceea a apărut necesitatea reducerii perioadei de maturizare. În laboratoarele ICECHIM s-au întreprins studii privind influenţa granulometriei a două materii prime fosfatice diferite, precum şi rezultatele obţinute prin tratare cu acid în moara cu bile şi adaos de acid azotic la acidul sulfuric.

Ing. I. Covrig a prezentat un studiu efectuat la IPROCHIM privind obţinerea unui îngrăşămînt complex pe bază de azot, fosfor şi microîngrăşămînt. Din încercările efectuate în staţie pilot s-a obţinut un compus satisfăcător din punct de vedere chimic, însă instalaţia nefiind corespunzătoare, datele obţinute nu sînt concludente. Încercările se vor continua într-o altă instalaţie.

Un studiu interesant cu date tehnico-economice a prezentat şi ing. N. Popovici—IPROCHIM —privind îngrăşămintele mixte.

Uzinele producătoare de superfosfat au prezentat referate despre problemele legate de tehnologie, arătînd modul în care au fost rezolvate şi preconizînd soluţii pentru cele nerezolvate. Referatele au fost susţinute de tovarăşii ing. Gh. Ciumbrudeanu de la uzinele „Petre Poni”, ing. Al. Vieru şi ing. N. Popescu de la U.S.A.S. Năvodari.

Ing. Gh. Ciumbrudeanu a arătat că o dată cu intrarea în funcţiune a noii instalaţii de la uzina „Petre Poni”, procesul tehnologic a fost modificat radical, adoptîndu-se procesul continuu. De asemenea, pentru mărirea eficacităţii superfosfatului simplu, în cursul anului 1958 a intrat în funcţiune o instalaţie modernă de granulare şi amonizare a superfosfatului. S-au prezentat pe larg probleme legate de stabilirea productivităţii instalaţiei şi a randamentelor de granulare; de asemenea, probleme legate de automatizare şi mecanizare.

Referatul privind *„Rolul mecanizării şi automatizării în producţia de superfosfat”*, ţinut de ing. Gh. Lorenczi, a descris amănunţit instalaţia de la U.S.A.S. Năvodari din punct de vedere al automatizării şi mecanizării, subliniind rezultatele obţinute în productivitatea instalaţiilor. Prin această automatizare s-au creat posibilităţi de coordonare a procesului tehnologic cu o manoperă minimă. S-a arătat că, în viitorul apropiat, instalaţia îşi va dubla capacitatea prin montarea unui al doilea granulator, granulator cu taler, mai eficace.

Referatul tov. ing. Al. Vieru a tratat despre *„Calitatea materiei prime ca factor hotărîtor în randamentul producţiei de superfosfat”*, subliniind că parametrii de calitate se pot obţine numai cu materii prime corespunzătoare.

Tovarăşele ing. St. Popescu de la U.S.A.S. Năvodari şi ing. A. Popescu de la ICECHIM au prezentat referate privind *„Metode noi adoptate în controlul producţiei de superfosfat”*, insistînd asupra dozării colorimetrice a P_2O_5.

De un interes deosebit s-au bucurat comunicările din partea unităţilor agricole socialiste privind rezultatele obţinute prin utilizarea îngrăşămintelor cu fosfor în Dobrogea.

Ing. C. Mateescu de la G.A.S. Jegălia a arătat că administrarea îngrăşămintelor aduce sporuri însemnate în producţia agricolă. Astfel, s-au obţinut pe 1 405 ha suprafaţă îngrăşată un spor de 410 t grîu.

Ing. I. Gancea de la G.A.S. „C. Burcă” a prezentat rezultatele aplicării îngrăşămintelor în gospodăria aşezată în raionul Negru Vodă. Astfel, s-a putut constata la această gospodărie că se pot realiza sporuri însemnate în producţie

cu superfosfat, care este necesar culturilor în cantităţi mai mari de 200 kg la hectar. S-au menţionat greutăţile întîmpinate cu superfosfatul aglomerat, subliniindu-se necesitatea livrării pentru agricultură a unor îngrăşăminte granulate şi complexe, care să reducă cheltuielile de administrare şi care nu strică maşinile de împrăştiat.

Ing. V. Nicolaie, de la Staţiunea ICAR — Vadul lui Traian, a prezentat sporurile de producţie înregistrate în ultimii patru ani, care sînt cuprinse între 444 şi 818 kg boabe de grîu la hectar. Se constată, de asemenea, că faţă de superfosfatul pulbere, acţiunea utilă a superfosfatului granulat creşte de 2,4 ori.

Discuţiile care au urmat referatelor au scos în relief toate problemele deschise privind calitatea materiei prime pentru fabricile de superfosfaţi, granularea superfosfatului şi, mai ales, necesitatea luării în studiu a îngrăşămintelor complexe.

Din referate şi din discuţii s-a constatat că prin intrarea în funcţiune a uzinei de superfosfat şi acid sulfuric Năvodari, prin automatizarea instalaţiilor uzinei „Petre Poni", producţia a crescut de la 1 000 t în 1945, la 232 000 t, urmînd ca în 1965 să se producă 1 300 000 t/an superfosfat.

O dată cu dezvoltarea capacităţilor de producţie s-a reuşit îmbunătăţirea calităţii, ajungîndu-se de la 14% la 19,7% P_2O_5 la superfosfatul simplu, iar la cel granulat la 20,3% P_2O_5, atingîndu-se astfel calităţi la nivelul mondial.

S-a realizat fabricarea superfosfatului granulat la ambele unităţi. Prin folosirea acestui sortiment, agricultura a obţinut, la unitatea de substanţă activă încorporată, creşteri de 2,5 ori mai mari ale sporului de recoltă, faţă de superfosfatul simplu.

Îmbunătăţirea calităţilor fizice ale produsului s-a reflectat pozitiv în transport, depozitarea şi aplicarea mecanică pe teren.

Prin măsuri tehnico-organizatorice s-a reuşit la uzinele chimice „Petre Poni" să se ajungă la dublarea capacităţii faţă de proiectul iniţial, generalizînd soluţii tehnice şi tehnologice ale proiectului sovietic de la U.S.A.S. Năvodari.

Pentru recuperarea deşeurilor de fabricaţie şi îmbunătăţirea condiţiilor de lucru s-a trecut, la ambele unităţi producătoare de superfosfaţi, la fabricarea fluorsilicatului de sodiu şi la valorificarea gelului de siliciu.

S-au obţinut rezultate pozitive în experimentare şi producţie prin folosirea îngrăşămintelor cu fosfor în toate regiunile ţării. Pe lîngă sortimentul cunoscut, s-au experimentat şi sortimente noi cu fosfor, precum şi termofosfaţi şi apatite activate, care au prezentat o eficienţă ridicată.

Prin proiectul de rezoluţie s-au recomandat următoarele :

— higroscopicitatea ridicată a unor loturi de superfosfaţi face ca produsul să se aglomereze şi să devină greu de împrăştiat — trebuie să fie redusă ;

— STAS-ul actual pentru superfosfat fiind necorespunzător, avînd în vedere calitatea superioară a producţiei realizată în prezent, trebuie să fie modificat ;

— M.I.P.Ch. urmează să analizeze posibilitatea fixării preţului de vînzare a superfosfatului cu concentraţia în substanţă activă ;

— M.I.P.Ch. în colaborare cu M.A.S şi C.S.P. să găsească o modalitate de exprimare a sarcinilor de producţie corelată cu sarcinile de livrări ;

— M.I.P.Ch. în colaborare cu Ministerul Comerţului să studieze posibilităţile de aprovizionare ritmică în materii prime de aceeaşi calitate pentru a asigura continuitatea producţiei din punct de vedere al condiţiilor tehnologice ;

— ICECHIM să continue cercetarea maturizării rapide a superfosfatului şi să iniţieze studiul fabricării acidului fosforic şi a superfosfatului concentrat ;

— ICECHIM să extindă cercetările privitoare la controlul tehnologiei fabricării superfosfatului prin aplicarea atomilor marcaţi ;

— ICECHIM să elaboreze scheme economice simple pentru fabricarea îngrăşămintelor mixte ;

— ICECHIM să extindă cercetările de valorificare a produselor secundare şi a deşeurilor rezultate la fabricarea superfosfatului, la produse de mare rentabilitate, ca fluoruri de sodiu, de zinc, de amoniu, acid fluorosilicic ; iar uzinele producătoare să aplice pe scară industrială aceste valorificări ;

— Comitetul Geologic să continue prospecţiunile în vederea eventualelor rezerve de minereuri fosfatice ;

— M.A.S. să prezinte lista sortimentelor de îngrăşăminte ce urmează a fi produse de M.I.P. Ch., ţinînd seamă de cerinţele teritoriale agricole ;

— M.A.S., prin institutele sale de cercetări, să urgenteze lucrările de captare a solurilor şi a celorlalte lucrări care vor determina stabilirea raporturilor optime de elemente nutritive, pe baza cărora industria de îngrăşăminte să se orienteze la fixarea sortimentelor.

În încheiere, tov. ing. T. Sorin a subliniat rolul important pe care l-a avut consfătuirea, accentuînd necesitatea schimbului de vederi şi experienţe între sectorul agricol şi cel industrial.

Ing. S. Benari, din partea Comisiei de Îngrăşăminte de pe lîngă Consiliul Central ASIT, a adus mulţumiri organizatorilor pentru buna desfăşurare a prezentei consfătuiri, arătînd totodată rolul pe care îl au consfătuirile regionale şi de specialitate în dezvoltarea tehnicii în ţara noastră.

Cuvîntul de închidere a fost rostit de tov. V. Moldovan din partea secţiei agricole a regiunii de partid, care a urat participanţilor din sectoarele chimie şi agricultură succes în aplicarea recomandărilor acestei valoroase consfătuiri.

COMBATEREA COROZIUNII ÎN INDUSTRIA ZAHĂRULUI, CELULOZEI ŞI ANTIBIOTICELOR

Secţia de Chimie a Consiliului Central ASIT, Filiala Iaşi — Secţia Chimie — a organizat în zilele de 26—27 iunie a.c. o consfătuire, la Iaşi, privind combaterea coroziunii în industria specifică din regiunea respectivă : antibiotice, hîrtie-celuloză, zahăr.

După deschiderea şedinţei de către conf. ing. I. Curievici, Preşedintele Filialei ASIT Iaşi şi cuvîntul dr. M. Klang din partea Secţiei de Chimie a Consiliului Central ASIT s-a trecut la prezentarea următoarelor referate :

1. *Importanţa combaterii coroziunii în economia naţională şi metode moderne de combatere* — referent conf. ing. Gh. Haghimas de la Institutul Politehnic Bucureşti.

2. *Combaterea coroziunii prin pelicule de protecţie* — referent ing. R. Grossman de la Laboratorul Central de Cercetări pentru lacuri şi cerneluri.

3. *Realizări ale fabricii „Anticorozivul"* — referent ing. St. Pîrvulescu, de la fabrica „Anticorozivul".

4. *Materiale anticorosive folosite în instalaţiile procedeului sulfit pentru fabricarea celulozei* — referent ing. Gh. Gavrilescu, de la fabrica „Steaua Roşie" Bacău.

5. *Coroziunea şi combaterea ei în industria zahărului* — referent ing. V. Moţoc, de la fabrica de zahăr „Ilie Pintilie" Roman.

6. *Probleme de coroziune în industria antibioticelor* — referenţi ing. I. Nistor şi ing. C. Pall, de la fabrica chimică nr. 2 Iaşi.

7. *Coroziunea fierbătorilor în industria celulozei şi hîrtiei* — referenţi ing. P. Mihăilescu şi ing. H. Nacu, de la fabrica „Steaua Roşie" Bacău.

8. *Comportarea peliculelor de vopsea pe bază de galben de crom, negru de fum, în protecţia oţelului* — referent conf. ing. C. Branişte, de la Institutul Politehnic Iaşi.

9. *Cîteva consideraţii asupra determinării gradului de agresivitate a solului la conducta Prut-Iaşi* — referent conf. ing. T. Golgoţiu, şi colaboratori de la Institutul Politehnic Iaşi.

10. *Combaterea coroziunii la fabrica de medicamente nr. 4* — referent ing. N. Puşcă.

Din referate şi discuţii a rezultat că problema nu a fost tratată, în ţara noastră la nivelul importanţei ei, deşi s-au obţinut unele realizări destul de importante aduse economiei naţionale.

Citäm în cele ce urmează cîteva din realizările şi deficienţele menţionate în cadrul acestei consfătuiri :

— Colectivul fabricii „Anticorozivul" a realizat o serie de materiale anticorosive utilizate cu succes în medii din cele mai agresive.

— S-a constatat o colaborare strînsă între Institutul Politehnic din Iaşi şi întreprinderile din regiune. Astfel, catedra de chimie fizică a dat asistenţă în problema ţevilor fierbătoare la fabrica de zahăr Roman.

— Intreprinderile au început să-şi rezolve problemele proprii în legătură cu coroziunea, atît prin cercetări, cît şi prin măsuri practice.

— Învăţămîntul superior nu pregăteşte cadre cu o suficientă calificare profesională în specialitatea coroziunii.

— Proiectanţii de multe ori nu ţin seamă de recomandările beneficiarilor privind protecţia anticorosivă.

— Laboratoarele de cercetări, atît cele departamentale, cît şi cele din învăţămîntul superior, nu sînt dotate cu utilaj şi personal suficient.

— Nu există schimb de experienţă între fabricile de specialitate (de exemplu fabricile de celuloză).

În încheierea consfătuirii s-au făcut unele recomandări, şi anume:

— Să se stabilească o comisie interdepartamentală, care să studieze căile cele mai adecvate pentru organizarea combaterii coroziunii în toate ramurile industriale.

— Se recomandă Academiei R.P.R., Institutelor Departamentale şi Institutelor de învăţămînt superior să studieze coordonat tematica de cercetare privind combaterea coroziunii.

— Se recomandă să nu fie avizat nici un proiect care nu prezintă şi soluţiile de protecţie anticorosivă adecvate.

— Se recomandă ca Institutele de cercetări ale Academiei R.P.R., Departamentele şi ale Învăţămîntului superior să ia în studiu prepararea şi folosirea inhibitorilor de coroziune.

— Se recomandă M. I. P. Ch. să organizeze înfiinţarea în ţară a unei fabrici profilate exclusiv pentru fabricarea vaselor emailate, necesare industriei chimice.

— Laboratorul de cercetări de lacuri şi cerneluri trebuie să întocmească prescripţiile pentru pregătirea suprafeţelor în vederea aplicării peliculogenelor în cele mai bune condiţii.

— Fabrica „Anticorozivul" să studieze mărirea rezistenţei mecanice a diferitelor produse anticorosive.

— De asemenea, fabrica „Anticorozivul" trebuie să continue studiile pentru definitivarea tehnologiei fabricării şi folosirii chiturilor antiacide.

— Se recomandă ca ASIT, în colaborare cu M.I.P.Ch. să studieze posibilitatea editării unei publicaţii periodice de combatere a coroziunii. Pînă la realizarea unei asemenea reviste, se recomandă ca Revista de Chimie ASIT să accepte spre publicare materiale adecvate de coroziune, eventual să înfiinţeze o rubrică de coroziune.

— Se recomandă ca ASIT să organizeze pe viitor, consfătuiri privind combaterea coroziunii pe diferite ramuri industriale.

— Se recomandă ca cercurile ASIT din industria antibioticelor, hîrtiei, celulozei şi zahărului să urmărească, în continuare, problema coroziunii, acordînd sprijinul lor întreprinderilor.

RECENZII

GLINKA N. L. — **Chimie generală.** Ediţia II-a, Editura Tehnică, 1958.

Puţine cărţi capătă o atît de largă răspîndire, într-un timp relativ scurt, ca această „Chimie Generală" a prof. Glinka. Prima ediţie a apărut în 1941, ca să ajungă în 1953 la ediţia a V-a rusă, după care s-a tradus ediţia I în limba romînă, apărută în 1954 şi ediţia II-a în 1958, tradusă după ediţia VIII-a din limba rusă, apărută în 1956. Deşi cartea este destinată studenţilor şcolilor superioare, care nu au ca specialitate principală chimia, totuşi Chimia generală a lui Glinka la care a participat, la ultimile trei ediţii şi L. V. Brovkin, a pătruns în păturl largi, pentru că, aşa cum scrie autorul în prefaţa ediţiei a V-a, crearea unui manual de bună calitate nu este o chestiune personală a unui singur autor, ci o măsură politico-socială cu participarea activă a unui cerc larg de profesori. Lista lungă de profesori şi institute, şcoli tehnice şi universităţi din U.R.S.S., cărora profesorul Glinka le aduce mulţumiri pentru observaţiile, propunerile şi recomandările făcute, vădeşte cu prisosinţă acest spirit de colaborare care face din carte un bun colectiv, nu o operă personală.

Noua ediţie în limba romînă apare în condiţii grafice mult superioare primei ediţii, cu un număr sporit de pagini (628 faţă de 591 ale primei ediţii), figurile mult mai clar reproduse şi o erată redusă la 10 poziţii (mai mult cifrice) faţă de 36 poziţii ale vechei ediţii.

Întrucît prima ediţie este prea bine cunoscută şi cititorilor noştri, vom face menţiunea paragrafelor la care s-a renunţat în noua ediţie, a celor care au fost mai subliniate şi a paragrafelor adăugite potrivit noilor descoperiri sau a noilor dezvoltări date industriei chimice.

S-a renunţat la paragrafele de sine stătătoare asupra determinării gradului de disociere din conductibilitatea electrică a soluţiilor, paragraful 89 ediţia veche, şi a concepţiei noi despre natura acizilor şi a bazelor, paragraful 102 ediţia veche, marcîndu-se în schimb paragraful 87 ediţia nouă, cu acţiunea ionizantă a diferiţilor dizolvanţi şi paragraful 101 ediţia nouă: concentraţia ionilor de hidrogen care nu erau singularizate în ediţia veche. În ediţia nouă se contopesc trei paragrafe separate 140—141—142 din ediţia veche, asupra N_2O, NO şi NO_2 sub titlul oxizii azotului (paragraful 140 ediţia nouă).

Noua ediţie caută să facă mai uşor accesibile legile generale ale chimiei, prin scheme intuitive.

Astfel, legea lui Avogadro este ilustrată prin schemele arătînd reacţiile dintre gaze, volumetric, cu formarea moleculelor de acid clorhidric, vapori de apă şi amoniac (pag. 38—39). Realitatea atomilor şi a moleculelor este înfăţişată (pag. 69—71) mult mai concis şi mai clar ca în vechea ediţie, ca şi sistemul periodic al elementelor (paragraful 33 şi 34). Schema camerei Wilson (fig. 16, pag. 98) este mult mai completă şi mai lămurită decît în vechea ediţie.

Paragraful 43 cu spectrul de linii al elementelor şi teoria lui Bohr au fost refăcute şi completate. S-a redus paragraful 51 asupra structurii interne a cristalelor, renunţîndu-se la exemplificarea cu clorura de cesiu (pag. 133) din ediţia veche şi la tabela 8 cu caracteristicile substanţelor solide cu diferite tipuri de reţele cristaline, considerîndu-se că depăşeşte nivelul unui manual de chimie generală.

La paragraful 52 privind determinarea razelor atomice şi ionice s-a introdus o tabelă cu razele atomilor şi ionilor unor elemente uzuale.

La paragraful 70 privind reacţiile de oxidoreducere s-a introdus exprimarea prin ecuaţii electronice. Pagina 190 s-a completat cu o tabelă comparativă între constantele apei obişnuite şi ale apei grele.

S-a dezvoltat mult teoria lui Mendeleev asupra formării hidraţilor (paragraful 78). De asemenea, s-a dezvoltat mult paragraful 94 asupra hidroxizilor şi disocierii lor (pag. 238—240).

La sulf (paragraful 119) sînt prezentate pe scurt autoclave de topire şi sistemul de extracţie cu topirea subterană a sulfului cu vapori de apă, în locul perimatelor tipuri de cuptoare date în vechea ediţie.

Dată fiind importanţa industriei azotului, se marchează în noua ediţie fabricarea tehnică a acidului azotic (paragraful 143) şi sărurile acidului azotic (paragraful 144).

Tot astfel, se dezvoltă un nou paragraf (205) despre obţinerea metalelor de înaltă puritate, amintind despre afinarea metalelor prin retopire în vid, topire zonală şi descompunerea compuşilor metalici volatili pe o suprafaţă neaderentă. În schimb, s-au restrîns mult datele asupra aliajelor din paragraful 204 al vechei ediţii.

La paragraful 228 s-au completat boranii la compuşii borului, dată fiind importanţa acestora ca propeleri în tehnica lansării rachetelor. La germaniu (paragraful 233) s-a completat cu un aliniat privind semiconductorii (pag. 538). La paragraful 239 despre zirconiu şi thoriu s-au completat datele la pagina 550—551 cu ultimele cuceriri ale ştiinţei şi tehnicii ca şi la paragraful 242 despre niobiu şi tantal (pag. 552—553).

Noua ediţie a fost completată cu un index alfabetic, a cărui lipsă s-a resimţit mult la prima ediţie, şi care face cartea mai uşor accesibilă unei consultări rapide la problema căutată.

NOTE ECONOMICE ŞI INDUSTRIALE MONDIALE

Ştiri din U.R.S.S.

La Okarem, în regiunea Aşkabad, s-a descoperit un nou zăcămînt petrolifer, care după datele preliminare pare a fi unul din cele mai importante zăcăminte din Turkmenia. Un puţ forat în acest zăcămînt debitează zilnic pînă la 100 t ţiţei şi circa 200 000 m³ gaze.

*

În bazinul Krivoirog s-a construit o nouă mină în întregime automatizată, pentru extracţia minereurilor de fier. Această mină, care are aspectul unei adevărate uzine subterane, va livra pe an peste opt milioane de tone de minereuri de fier, fapt pentru care ea devine cea mai modernă şi mai mare mină din Europa.

*

În Marea Caspică, la o distanţă de circa 100 km de Baku, se efectuează intense lucrări pentru exploatarea unui important zăcămînt petrolifer submarin, de forma unei elipse, a cărui jumătate dinspre sud-vest este pusă în exploatare de cîţiva ani, furnizînd în medie de două ori mai mult ţiţei decît oricare alt zăcămînt petrolifer din Azerbaidjan. Partea de nord-est a acestui zăcămînt, pentru care lucrările de prospecţiuni au confirmat existenţa unor mari cantităţi de ţiţei, este forată în largul mării Caspice în vederea exploatării acestor bogăţii.

*

Producţia de aluminiu a uzinei construită acum patru ani la Sumgait, în Azerbaidjan, va spori pînă la sfîrşitul acestui an de 2,4 ori, prin punerea în funcţiune a unei noi secţii de fabricaţie ce se află acum în curs de construcţie. Pentru aprovizionarea cu materie primă în cantităţi corespunzătoare, la Kinovabad se construieşte o uzină de aluminiu, care va folosi ca materii prime zăcămintele de bauxită ce se găsesc situate pe versantul oriental al Caucazului.

*

Oraşele din Sudul Ucrainei, ca Dniepropetrovsk, Nikolaev şi Odesa, precum şi altele din Republica Moldovenească, vor fi alimentate cu gaze naturale din bazinul Hebelinka, cu ajutorul unei conducte lungi de 800 km, care va lega Hebelinka cu Chişinăul. O altă conductă, de asemenea în curs de construcţie, va lega Hebelinka de oraşele Briansk, Kursk şi Orel. În cursul septenalului, extinderea utilizării gazelor naturale va fi realizată prin construirea a peste 40 de astfel de conducte principale, a căror lungime totală va atinge 26 000 km. În ceea ce priveşte extracţia propriu-zisă de gaze naturale, aceasta va creşte de-a lungul septenalului de peste cinci ori.

În anul 1958, extracţia de combustibil mineral – huilă, ţiţei, gaze naturale, turbă etc. – a echivalat pe întreaga Uniune Sovietică cu peste 570 milioane t combustibil convenţional (7 000 kcal/kg), ceea ce a reprezentat o creştere de 13 ori faţă de anul 1913. Pe sortimente, în anul 1958 s-au extras peste 500 milioane t huilă, 113 milioane t ţiţei, 30 miliarde m³ gaze naturale şi 55 milioane t turbă.

În anul 1965, producţia de combustibil a Uniunii Sovietice va atinge un miliard t de combustibil convenţional, apropiindu-se astfel de nivelul actual al celui din Statele Unite. Datorită faptului că cheltuielile de exploatare sînt mult mai reduse în cazul extragerii combustibililor gazoşi şi lichizi, decît în cazul extragerii combustibililor solizi, preţul de revenire pe cantităţi echivalente fiind dublu în cazul cărbunelui, în comparaţie cu al ţiţeiului, şi de şase ori mai mare în comparaţie cu al gazelor naturale, extracţia de combustibil nu se va dezvolta în cursul septenalului în acelaşi ritm pentru toate sortimentele, gazele naturale şi ţiţeiul marcînd indicii de creştere deosebit de mari. Astfel, în anul 1965 se va ajunge la o producţie de 150 miliarde m³ gaze naturale, ceea ce reprezintă o creştere de cinci ori faţă de producţia actuală şi de 240 milioane t ţiţei, ceea ce reprezintă o dublare faţă de anul 1958. Producţia de huilă, care va atinge la sfîrşitul septenalului 600 — 612 milioane t, va spori în această perioadă cu 21 — — 23 %.

Sporirea producţiei de ţiţei şi gaze naturale va duce nu numai la o creştere corespunzătoare a producţiei de combustibili şi lubrifianţi, ci şi la crearea unei puternice industrii petrochimice, care va produce cantităţi mari de fibre sintetice, mase plastice şi cauciuc sintetic, economisind astfel importante cantităţi de materii prime vegetale.

Gazele naturale vor fi, de asemenea, valorificate drept combustibil în cuptoarele Martin şi în furnale, unde ele vor înlocui în proporţie de 10 — 15 % cocsul, obţinîndu-se în paralel cu economia de cocs şi o creştere a randamentului de oţel, respectiv de fontă.

În ceea ce priveşte reducerea preţului de cost al combustibilului solid, fapt ce constituie de altfel o sarcină permanentă, aceasta se va realiza atît prin extinderea exploatării la zi a zăcămintelor de cărbuni din Siberia Orientală, din Kazahstan şi din Asia Centrală, care pot asigura singure o producţie anuală de 500 – 600 milioane t, cît şi prin extinderea abatajului subteran hidraulic, care duce la o scădere a preţului de cost al huilei, cu pînă la 25 %.

Ştiri din R. P. Chineză

În anul 1958, producţia industrială a sporit cu circa 65 % faţă de 1957. Dintre principalele produse industriale, producţia de oţel a atins 11 milioane t, ceea ce reprezintă mai mult decît o dublare a producţiei din anul 1957; acest fapt a permis industriei constructoare de maşini să livreze în cursul anului 1958, aproximativ 90 000 de unităţi, marcînd astfel o creştere de peste trei ori faţă de anul precedent.

Industria de cărbuni a R. P. Chineze din anul 1958 a atins 270 milioane t, crescînd astfel de peste două ori faţă de anul 1957, iar producţia de energie electrică a crescut cu aproximativ 42 % atingînd 27,5 miliarde kWh. În paralel cu dezvoltarea rapidă a industriei grele, industria uşoară a înregistrat, de asemenea, indici de creştere remarcabili.

Pe baza succeselor realizate în industria şi în agricultura R. P. Chineze, în anul 1958, Comitetul Central al Partidului Comunist Chinez a trasat noi sarcini pentru dezvoltarea industriei şi agriculturii în anul 1959, aproximativ în acelaşi ritm ca şi în anul 1958, sporul absolut al producţiei majorităţii produselor industriale depăşind pe cel realizat în 1958. Astfel, producţia de oţel va spori cu încă şapte milioane t în anul 1959, cantităţi care reprezintă o producţie de aproximativ opt ori mai mare decît producţia record realizată de vechea Chină. În ceea ce priveşte producţia de cărbuni, aceasta va spori în acest an cu mai mult de 110 milioane t, fapt care va permite, împreună cu sporirea producţiei de oţel şi de metale neferoase, o creştere proporţională a industriei constructoare de maşini şi a industriei uşoare. Prin realizarea planului pe anul în curs, R. P. Chineză va egala sau va întrece Anglia în ceea ce priveşte producţia de oţel, cupru, aluminiu, maşini-unelte şi utilaj energetic. În ceea ce priveşte producţia de cărbune şi ţesături de bumbac, China a întrecut Anglia încă din anul 1958.

În ceea ce priveşte producţia industriei chimice, pe baza indicilor de creştere realizaţi în cursul primului cincinal (1952 — 1957) ca: 389 % pentru îngrăşăminte, 249 % pentru carbonatul de sodiu, 321 % pentru acidul sulfuric şi 209 % pentru anvelope auto, va cunoaşte în cursul celui de-al doilea plan cincinal (1957 —1962) o dezvoltare şi mai spectaculoasă. În vederea acestei dezvoltări, în al doilea cincinal se construiesc 28 noi mari unităţi pentru producţia de îngrăşăminte azotoase, carbid şi cianamidă, coloranţi de sinteză, medicamente, cauciuc sintetic etc. în afara numeroaselor ateliere şi instalaţii mici ce se construiesc în cadrul uzinelor existente sau în afara lor, pe întreg teritoriul Chinei.

În industria îngrăşămintelor pentru care R. P. Chineză dispunea la începutul primului cincinal numai de două fabrici care au fost, de altfel, complet reconstruite în anii puterii populare (fabrica de la Dairen cu o capacitate de 250 000 t/an şi fabrica de la Yungli, cu o capacitate de 170 000 t/an), s-a construit cu ajutorul Uniunii Sovietice o unitate modernă la Kirin, cu o capacitate de producţie de 300 000 t/an, iar alte trei

unități similare se află acum în curs de construcție.

La Kirin s-a construit, de asemenea, și o uzină modernă de coloranți organici de sinteză, care produce aproximativ 30 de tipuri diferite, sporind astfel considerabil producția de coloranți a R. P. Chineze, care va atinge 15 000 t pînă în anul 1962, cînd se vor produce peste 200 de tipuri de coloranți.

Tot la Kirin se construiește un al treilea complex industrial pentru fabricarea carbidului și valorificarea chimică a acetilenei pe linia de mase plastice și fibre sintetice.

În ceea ce privește producția de îngrășăminte fosfatice, în cursul primului plan cincinal, în afară de uzina de la Nanking, care produce 200 000 t/an superfosfat, s-au construit în diferite regiuni șase mici unități de cîte 10 000 t/an, fiecare valorificînd local materiile prime necesare.

Sporirea producției de îngrășăminte chimice în cursul celui de-al doilea cincinal pînă la șapte milioane t în anul 1962 și pînă la 15 milioane t în cursul celui de-al treilea plan cincinal se va realiza prin construirea în paralel cu noile unități de mare capacitate și de foarte numeroase unități mici și mijlocii de importanță locală, care vor fi construite și puse în funcțiune în termene de șase, respectiv 15 luni.

Prin această dezvoltare se va completa și sortimentul actual de îngrășăminte — sulfat de amoniu, azotat de amoniu și superfosfat — cu uree, KAS, supertriplu, precum și cu îngrășăminte complexe. În anul acesta, R.P. Chineză va dispune de o capacitate de producție de 1 690 000 t îngrășăminte azotoase, calculate ca sulfat de amoniu și de 800 000 t superfostat.

În afara industriei de îngrășăminte, în acest an în R.P. Chineză vor intra în producție și alte numeroase uzine chimice.

Astfel, la Huhehot, în Mongolia interioară, intră în funcțiune o instalație de electroliză cu o capacitate de producție de 10 000 t/an hidroxid de sodiu și care va produce, de asemenea, tricloretilenă și 1 500 t/an policlorură de vinil.

La Taiyan, în provincia Shansi, se construiește o uzină de mare capacitate pentru producția de produse chimice împotriva dăunătorilor și pentru producția de stimulatori de creștere.

La Fushim de construiește o uzină pentru hidrogenarea cărbunilor bituminoși, care va fi pusă în funcțiune pînă în anul 1962. Această uzină se construiește cu ajutorul Uniunii Sovietice.

La Seniang se construiește o uzină de rășini fenolice, producția acestora trebuind să atingă pînă la sfîrșitul celui de-al doilea plan cincinal 58 000 t.

În ceea ce privește prelucrarea maselor plastice, aceasta se face în diferite regiuni ale țării, orașul Șanghai dispunînd de cele mai multe unități. În această localitate se prelucrează fenoplaste, aminoplaste, polistiren, acetat de celuloză, rășini acrilice, cu ajutorul unor utilaje moderne recent instalate în locul altora de mai mică productivitate.

În ceea ce privește producția de fibre chimice, anul acesta vor intra în funcțiune, cu concursul Republicii Democrate Germane, două uzine moderne, una pentru fabricarea de fibre rayon și alta pentru fabricarea de fibre perlon. În afară de aceasta, la Pekin se construiește o uzină de fibre sintetice chinelon, cu o capacitate de producție de 380 t/an.

În anii viitori, se va construi o mare uzină de mătase vegetală, a cărei capacitate de producție nu numai că va acoperi necesarul țării, dar va crea și disponibilități de export.

În ceea ce privește producția de medicamente de sinteză, la sfîrșitul anului trecut a intrat în producție o uzină modernă la Tiensin, în afara numeroaselor secții auxiliare pentru noi produse, în cadrul fabricilor existente de medicamente de sinteză. În privința antibioticelor, uzinele existente care produc penicilină, streptomicină, sintomicină și altele acoperă necesarul țării.

***

Știri din R. D. Germană

Planul producției industriale globale al Republicii Democrate Germane pe anul 1958 a fost îndeplinit în proporție de 102,88%, obținîndu-se totodată și o considerabilă creștere a ritmului de dezvoltare a producției industriale. În raport cu anul 1957, creșterea producției industriale globale a fost în anul 1958 de 10,9%, față de 7,7%, cît a fost în anul precedent.

Întreprinderile industriale conduse de organele centrale au realizat planul de producție pe anul 1958 în proporție de 102, 0%, ceea ce reprezintă un spor de 10,8% față de anul 1957. Dintre acestea, cele aparținînd sectorului chimic au îndeplinit planul de producție pe anul 1958 în proporție de 102,9%, marcînd un spor de 9,5% față de anul 1957. Planul întreprinderilor industriale locale a fost îndeplinit în proporție de 104,3%, producția acestora reprezentînd în anul 1958, 33% din întreaga producție industrială.

Productivitatea muncii a crescut în anul 1958 cu 8,7%, iar venitul mediu al muncitorilor și salariaților din industrie a crescut cu 6,5% față de anul precedent.

Producția de energie electrică a crescut cu 2,1 miliarde kWh, iar producția de huilă a crescut cu 5,4%. Producția de cărbuni bruni a crescut cu 6,4%, cea de fontă cu 6,7%, cea de laminate cu 8,2% și cea de minereuri de cupru cu 6,4%.

În ceea ce privește industria chimică, la numeroase produse importante planul a fost depășit, iar producția a crescut în 1958 față, de 1957, după cum urmează :

Sodă calcinată	4,2%
Sodă caustică	7,1%
Cauciuc sintetic	12,9%
Îngrășăminte fosfatice	5,9%
Clorură de polivinil	8,7%
Polistiren	10,1%
Anvelope auto	12,0%
Fibre perlon	13,6%
Tesături perlon	17,3%

În cursul anului 1958 au fost lărgite capacitățile de producție a numeroase întreprinderi, printre care menționăm Uzinele Chimice BUNA pentru creșterea capacității de producție a carbidului cu 22 800 t/an, Uzinele Agfa-Wolfen pentru creșterea producției de fibre cord de perlon cu 450 t/an și a producției de cord de viscoză cu 860 t/an, precum și uzinele de cauciuc Heidenau pentru creșterea producției de anvelope pentru scutere cu 55 000 bucăți și a camerelor pentru biciclete cu peste 300 000 bucăți.

Producția de utilaje chimice a crescut în anul 1958 cu 23,1% față de anul precedent și producția industriei metalurgice producătoare a crescut cu 13,8%.

Volumul investițiilor pe întreaga economie s-a ridicat în anul 1958 la 12,1 miliarde mărci, ceea ce reprezintă un spor de 15% față de anul 1957.

Pentru construcții și instalații noi, precum și pentru reconstrucția instalațiilor și clădirilor industriale existente, au fost investite în anul 1958 peste 8,5 miliarde mărci, ceea ce reprezintă un spor de 14% față de anul precedent. În industrie, creșterea volumului investițiilor a fost de 18%, în agricultură de 29%, în comerț de 25%, în transport și circulație de 20%, iar în sectorul chimic de 18% față de anul 1957.

Realizările economice obținute în R.D. Germană în anul 1958 constituie o bază suficientă pentru rezolvarea cu succes, pînă în 1961, a principalei sarcinei economice trasate de cel de-al V-lea Congres al P.S.U.G. În anul 1959, principala sarcină a economiei naționale a R.D.G. o constituie asigurarea unui înalt ritm de dezvoltare a producției a tuturor ramurilor economice și, ca o consecință a acesteia, ridicarea simțitoare a nivelului de trai al populației.

Producția industrială va crește în cursul acestui an cu 11,1%, atingînd aproximativ 65,4 miliarde mărci, ceea ce reprezintă o creștere de 6,5 miliarde mărci față de 1958. Volumul investițiilor va atinge în acest an 14,7 miliarde mărci, ceea ce reprezintă o creștere de 20% față de anul 1958. Pentru dezvoltarea industriei chimice, investițiile se vor mări cu 39,3%, pentru dezvoltarea agriculturii cu 33,3%, iar pentru construcția de noi locuințe cu 27,8%. Anul acesta se vor pune la dispoziția întreprinderilor chimice conduse de organele centrale aproximativ 900 milioane mărci pentru investiții, adică cu aproximativ 250 milioane mărci mai mult decît în anul 1958.

Producția industrială în acest an va crește, în comparație cu anul trecut, după cum urmează :

Energie	10,6%
Mine	4,9%
Metalurgie	8,2%
Industria chimică	9,6%
Industria materialelor de construcție	17,9%
Construcția de mașini	21,4%
Industria electrotehnică	18,4%
Industria pentru prelucrarea lemnului	13,8%
Industria textilă	10,0%
Industria celulozei și hîrtiei	6,5%
Industria alimentară	7,6%
Industria sticlei și ceramicii	11,0%.

Pe ansamblul întreprinderilor industriale conduse de organele centrale,

producția va spori în acest an cu 10,9% față de anul 1958, iar producția industriei regionale și locale va spori cu 11,4%. Productivitatea muncii va crește cu 9,6% față de anul 1958, iar prețul de cost va fi redus cu cel puțin 4,1%.

Pentru principalele produse industriale, anul acesta se vor realiza:

Produse industriale	Unități	1959	% față de 1958
Cărbune brun brut	milioane t	225,8	104,8
Brichete din cărbune brun	milioane t	55,230	
Energie electrică	milioane kWh	38,300	109,1
Fontă	t	1816000	
Oțel brut	t	3120000	
Țesături de lină	milioane m²	20,5	150,7
Țesături de perlon	milioane m²	6,3	152,3
Ciorapi de perlon	milioane perechi	37,2	111,5
Încălțăminte de piele	milioane perechi	22,6	111,3

*

În urma calculelor făcute rezultă că în condițiile climatice existente și ale celorlalți factori, recolta în R.D.G. este redusă în medie cu cel puțin 20% din cauza diverselor boli ale plantelor, precum și din cauza dăunătorilor. Pentru combaterea acestora, industria chimică din R.D.G. a elaborat mijloace standard deosebit de eficace ca insecticide de tip D.D.T., HCH, Wofatox, combinații organomercurice, ierbicide ca dinitroortocrezolul, precum și hormoni vegetali din clasa derivaților acidului fenoxiacetic. Acesta din urmă se fabrică la combinatul electrochimic din Bitterfeld, iar ierbicidele la fabrica de coloranți de la Wolfen. La uzinele din Leuna se fabrică preparate pe bază de acid triclorpropionic, iar la uzinele de azot din Piesteritz cianamida de calciu care, în afară de proprietățile sale utile ca îngrășământ, posedă la un anumit grad un efect ierbicid pentru combaterea burienilor în cultura porumbului.

Pentru o serie întreagă de produse chimice impotriva dăunătorilor, industria chimică din R.D.G. dispune de cantități pentru export. Cu toate acestea, în anii care urmează, capacitățile de producție existente vor fi dezvoltate astfel încît să poată fi adaptate cît mai rapid atacurilor dăunătorilor, care variază de la un an la altul. De asemenea, se vor elabora produse noi cu o toxicitate mai redusă, pentru oameni și animale sau de produse care acționează în sistemul intern al plantelor, fiind complet eliminate pînă la recoltă. În domeniul insecticidelor, se urmărește obținerea unor produse cu o activitate specifică, în vederea organizării unei combateri dirijate, care menajează la maximum insectele folositoare, ca de pildă albinele. Totodată se urmărește obținerea unor produse noi care să înlocuiască pe cele existente, față de care agenții dăunători au devenit rezistenți. În ceea ce privește condițiile de aplicare ale acestora pe teren, se experimentează preparate cu o concentrație mai mărită, pentru a reduce cheltuielile de transport, precum și amestecuri de produse active și adaosuri introduse pentru a prelungi durata de utilizare a aparatelor de pulverizat sau de stropit.

Știri din R. P. Polonă

Producția principalelor produse industriale în R.P. Polonă în anul 1958 a fost următoarea:

	1958	1937 = 1
Huilă, milioane t	95	2,6
Energie electrică, miliarde kWh	23,9	6,6
Oțel, milioane t	5,6	3,8
Acid sulfuric, t	573 000	3,8
Ciment, t	5 000 000	3,9

Ritmul de creștere al producției unor articole de bază ale industriei grele, pe cap de locuitor, în comparație cu producția R.F.G., Franței și Italiei, este următorul:

Produs pe cap de locuitor	Anul	R. P. Polonă	R.F.G.	Franța	Italia
Energie electrică kWh	1937	106	773*	485	362
	1958	832	1 805	1 399	930
	1958/37	785	233	288	257
Huilă, kg	1937	1 054	3 558*	1 076	30
	1958	3 300	2 738	1 299	14
	1958/37	313	77	121	47
Oțel brut, kg	1937	43	444*	192	49
	1958	196	483	328	129
	1958/37	456	109	171	263
Acid sulfuric, kg	1937	5,3	31,8*	30,3	24,1
	1958	19,0	53,9	39,9	40,2
	1958/37	375	169	120	167
Ciment, kg	1937	38	269*	104	100
	1958	175	410	301	257
	1958/37	461	152	289	257

*Anul 1938

Dezvoltarea puternică a industriei grele a fost însoțită de creșterea producției celor mai importante produse ale industriei ușoare și alimentare. Astfel, în anul 1958, producția totală a fibrelor de lină, bumbac și mătase artificială a atins 209 000 t, ceea ce reprezintă o creștere de 77% față de nivelul producției din anul 1937, iar în ceea ce privește producția de produse alimentare, cea de carne a crescut cu 93%, iar cea de zahăr cu 117% față de anul 1937.

Rezultatele pozitive obținute în cursul anului trecut în dezvoltarea întregii economii naționale a Republicii Populare Polone au creat o bază trainică pentru dezvoltarea în continuare a economiei poloneze în cursul celui de-al treilea plan cincinal (1961—1965). În această perioadă, creșterea producției industriale va fi cu aproximativ 50% mai mare în comparație cu realizările prevăzute pentru anul 1960, ceea ce reprezintă de fapt o creștere cu aproximativ 80% mai mare decît în anul 1958. Ritmul mediu anual de creștere a producției va fi deci anual de 8,5%, indice de altfel egal cu cel prevăzut în actualul plan cincinal.

Producția industriei chimice va crește în cursul celui de-al treilea plan cincinal de aproape două ori. Această dezvoltare rapidă este dictată pe de o parte de necesitatea asigurării unei producții de materiale sintetice care să înlocuiască materiile prime naturale, cum ar fi fibrele, pielea, cauciucul, metalele colorate, lemnul etc., iar pe de altă parte de necesitatea acoperirii consumului mereu crescînd de produse chimice pentru agricultură, îngrășămintele ocupînd în această grupă o deosebită pondere.

Unul dintre cele mai importante obiective ce se vor construi în cursul cincinalului care urmează, este marea rafinărie de petrol de la Plock, a cărei capacitate de producție va depăși de două ori capacitatea de producție actuală a tuturor rafinăriilor din R.P. Polonă. În apropierea acestei rafinării se va construi prima uzină petrochimică din R.P. Polonă, care va produce materiile prime necesare producției de mase plastice, fibre sintetice, detergenți, cauciuc sintetic etc. Țițeiul pentru această rafinărie va fi livrat de Uniunea Sovietică printr-o conductă specială.

Industria siderurgică, care va cunoaște în cursul celui de-al treilea plan cincinal o mare dezvoltare, va atinge pentru producția de oțel nouă milioane t în anul 1965, iar în ceea ce privește producția de energie electrică, aceasta va crește de la 43,5 la 45 miliarde kWh în anul 1965, ceea ce reprezintă aproape o dublare față de anul 1958 și o creștere de 12 ori față de nivelul producției antebelice.

Balanța combustibililor se va modifica în R.P. Polonă în perioada 1961—1965 prin extinderea exploatărilor de cărbune brun și lignit, care va fi în principal utilizat pe loc, în cadrul noilor termocentrale ce se vor construi și care vor acoperi în final aproximativ 29% din întreaga producție de energie electrică. De asemenea, se va extinde într-un ritm accelerat exploatarea noilor zăcăminte de gaz metan.

În industria ușoară, producția de țesături de bumbac va spori de la 598,3 milioane m în 1958, la 790 milioane m în anul 1965; țesăturile de lină de la 78,1 la 101 milioane m, iar dintre produsele alimentare producția de carne din abatoarele industriale va crește de la 1 036 000 t la 1 660 000 t, iar producția de zahăr va crește de la 1 095 000 t la 1 530 000 t în perioada 1958—1965. Un rol deosebit în dezvoltarea întregii economii a R.P. Polone în cursul celui de-al treilea plan cincinal îl deține progresul tehnic, prin creșterea necontenită a productivității muncii, prin organizarea activității de cercetare și printr-o mai bună organizare a proceselor de producție.

Pe baza instalaţiilor construite în ultimul deceniu în străinătate, în această rubrică se indică, pentru principalele produse chimice, consumurile specifice ale materiilor prime folosite, randamentele de fabricaţie, capacităţile de producţie minime economice, costul instalaţiilor, precum şi principalele utilizări ale produselor obţinute. Valorile numerice indicate nu se referă la o anumită instalaţie şi ca atare nu au un caracter limitativ, ele fiind doar valori medii de orientare.

87. HIDROXIDUL DE SODIU

a) Prin caustificarea carbonatului de sodiu în soluţie, cu ajutorul hidroxidului de calciu, cu formare de carbonat de calciu insolubil şi de hidroxid de sodiu, care rămîne în soluţie şi după eliminarea precipitatului de carbonat de calciu, este concentrată la concentraţia urmărită. În proces continuu, carbonatul de sodiu în soluţie de 20% este încărcat în caustificatoare cu un uşor exces de lapte de var. Temperatura de reacţie este de circa 85°C. După aproximativ o oră de agitare, masa de reacţie este trimisă în decantoare, în care precipitatul se spală în contracurent. Soluţia de hidroxid de sodiu astfel obţinută are o concentraţie variind între 10 şi 12% şi rezultă cu un randament de 95—96% faţă de cantitatea de carbonat de sodiu folosită. Această soluţie mai conţine şi carbonat de sodiu, în proporţie medie de 1,7%. Pentru aducerea ei la un conţinut de 50% în hidroxid de sodiu, se folosesc evaporatoare cu efect multiplu. La această concentraţie în hidroxid de sodiu, solubilitatea carbonatului este foarte redusă aşa încît el precipită în cea mai mare parte, concentraţia lui în soluţie reducîndu-se de la 1,7 la 0,15%, aşa încît după o nouă decantare şi filtrare, precipitatul alcătuit în principal din carbonat de sodiu este refolosit la o nouă caustificare. Soluţia de hidroxid de sodiu astfel purificată poate fi folosită ca atare sau concentrată pînă la produsul solid.

Consumurile specifice pentru o tonă de hidroxid de sodiu în soluţia rezultată la caustificare, cu o concentraţie medie de 11%, sînt următoarele:

Carbonat de sodiu (58%)	1 360 kg;
Oxid de calciu (minimum 90% CaO)	750 kg;
Apă	8,7 m^3;
Abur	1 215 kg;
Energie electrică	18 kWh.

b) Prin electroliza soluţiei de clorură de sodiu în celule cu diafragmă sau cu catod de mercur, unde rezultă ca subprodus împreună cu clorul şi hidrogenul (vezi Clorul, Revista de Chimie, nr. 5/1958, p. 293). În ceea ce priveşte alegerea tipului de celulă, aşa cum s-a arătat atunci cînd s-a analizat clorul, aceasta depinde de mai mulţi factori, printre care cel predominant este calitatea urmărită a hidroxidului de sodiu. Avantajul principal al electrolizei cu catod de mercur constă în obţinerea unui hidroxid alcalin cu puritate ridicată, lipsit de cloruri, sulfaţi, cloraţi şi alte impurităţi. În cazul celulelor cu diafragmă, pentru obţinerea unui produs de puritate similară, este necesară o purificare specială.

În pilele de descompunere ale amalgamului se obţine un hidroxid de sodiu de 50% şi se poate ajunge chiar la o concentraţie de 70%. Acestea elimină în mare parte instalaţiile de evaporare şi deci consumul de abur, apă şi energie electrică pentru concentrarea alcaliilor. Vreme îndelungată însă, celulele cu diafragmă au continuat să domine în cea mai mare parte a instalaţiilor de electroliză, datorită volumului mai redus al investiţiilor şi al cheltuielilor de exploatare. Noile perfecţionări tehnice ale metodei de electroliză cu catod de mercur au modificat esenţial în ultimul timp indicii tehnico-economici ai acestei metode, fapt care a determinat ca, în prezent, cele două metode — cu diagramă şi cu mercur — să fie practic echivalente atît în ceea ce priveşte volumul investiţiilor, cît şi cel al cheltuielilor de exploatare.

Astfel, noile tipuri de electrolizoare cu catod de mercur ce ajung pînă la 190 kA reduc sensibil suprafaţa construită necesară, precum şi cheltuielile de exploatare, iar prin mărirea densităţii de curent pînă la 5—5,5 kA/m^2 se măreşte capacitatea de producţie a electrolizorului, fără modificarea dimensiunilor sale, reducînd aproape proporţional şi consumul de mercur.

De asemenea, îmbunătăţirea indicilor energetici ai celulelor, prin reglarea distanţei dintre electrozi pe măsura uzurii anozilor de grafit, poate scădea tensiunea medie pe celulă cu 0,3—0,4 V sau la aceeaşi tensiune se poate mări densitatea de curent.

Detalii constructive perfecţionate, atît ca formă, cît şi ca dimensiuni, justifică utilizarea unuia sau altuia dintre noile tipuri de celule cu mercur de mare productivitate, fără ca să se poată afirma care este tipul de celulă optim în toate cazurile. Acesta este, de altfel şi motivul pentru care în ultimul timp, chiar în aceeaşi ţară şi în aceeaşi perioadă, se construiesc în regiuni diferite instalaţii de electroliză cu tipuri de celule diferite, toate însă avînd, bineînţeles, o productivitate maximă, realizată cu investiţii şi cheltuieli de exploatare minime.

În ceea ce priveşte celulele cu diafragmă, acestea continuă să fie folosite chiar şi în noile instalaţii, tot datorită perfecţionărilor continue ce s-au adus acestor celule în ultimii ani. Dintre electrolizoarele orizontale cu diafragmă, celulele Siemens-Billiter au cunoscut o largă utilizare în multe ţări.

Particularitatea acestor celule constă în amplasarea orizontală a diafragmei. Corpul de oţel al celulei se căptuşeşte cu plăci ceramice. Catodul, confecţionat din tablă de oţel perforată se sudează de corpul celulei. Masa pentru diafragmă formată dintr-un amestec de fibre de azbest şi pulbere de sulfat de bariu, se aplică pe o ţesătură de azbest sau pe o sită de oţel aşezată pe catod şi se etanşează sub vid. Electrolizorul se închide cu un capac din grezie sau din ceramică. Plăcile anodice se prind cu ajutorul unor bare conductoare, fixate în capacul celulei. O îmbunătăţire esenţială a caracteristicilor electrolizoarelor Siemens-Billiter a fost obţinută prin folosirea catodului, diafragmei şi anodului ondulaţi, fapt care a permis ca la aceleaşi dimensiuni ale celulei să se mărească de două ori suprafaţa utilă a electrozilor, micşorîndu-se în paralel tensiunea medie pe celulă, cu 0,4—0,5 V la aceeaşi sarcină.

Pentru a menţine distanţa constantă dintre electrozi (15 mm), anozii de grafit se coboară pe măsura uzurii lor. Pentru menţinerea constantă a permeabilităţii diafragmei pe măsura creşterii rezistenţei acesteia, creşte automat nivelul saramurii în celulă. Permeabilitatea diafragmei poate fi, de asemenea, reglată prin modificarea presiunii hidrogenului în spaţiul catodic al celulei. Celula funcţionează cu un randament ridicat de curent, la o concentraţie mare de hidroxid alcalin însă datorită productivităţii relativ mici pe unitatea de suprafaţă şi a consumului relativ ridicat de energie electrică, s-au introdus tipuri mai noi de celule, cu o productivitate mai mare.

Orientarea principală în perfecţionarea celulelor cu diafragmă constă în ultimul timp în perfecţionarea electrolizoarelor de mare putere cu o mărire continuă a suprafeţei catodului.

Un asemenea tip de celulă este celula Hooker S 38 ale cărei caracteristici sînt indicate în Revista de

Chimie nr. 5/1958 p. 295. Electrolizorul este alcătuit din trei părţi: blocul catodic, complexul anodic şi capacul. Diafragma se aplică direct pe catod prin aspirarea sub vacuum a unei suspensii de fibre de azbest într-o soluţie de sare alcalinizată. Complexul anodic este alcătuit din plăci de grafit aşezate în două grupe paralele. Capacul electrolizorului se execută din beton şi are orificii numai pentru evacuarea clorului, admisia saramurii şi montarea aparatelor de măsură şi control. Datorită alimentării anozilor cu curent pe la partea inferioară, înălţimea capacului poate fi mărită fără consum suplimentar de grafit. Aceste celule funcţionează cu o cantitate constantă de saramură şi sub o sarcină constantă, producînd o soluţie de hidroxid de sodiu de 135—140 g/l, cu un randament de curent de 94—96%. Pe măsura funcţionării celulei şi deci a creşterii rezistenţei diafragmei, nivelul anolitului creşte automat, de la 50 pînă la 350 mm.

Printre noile tipuri de celule cu diafragmă de tip filtru-presă, electrolizoarele DOW au cîştigat în ultimii ani mult teren datorită reducerii cheltuielilor legate de necesitatea barelor de alimentare cu curent şi a pierderii de tensiune în aceste bare, care apar la toate celelalte tipuri de celule. Acest electrolizor este alcătuit dintr-un mare număr de celule legate ca într-un filtru-presă cu ajutorul unor buloane de strîngere. Catodul este confecţionat din tablă ondulată.

Dintre tipurile de celule de electroliză cu diafragmă sovietice, celula B6 K-13 de putere mijlocie are o mare suprafaţă catodică şi funcţionează cu o sarcină de 5 000 A. La acest tip de celulă, anozii se introduc pe la partea superioară prin capacul de beton.

Un alt tip de celulă sovietică de mare putere este electrolizorul B6 K-17 care poate fi construit pentru o sarcină de 10 000—30 000 A. Acesta are o suprafaţă catodică mare, iar circuitul electric la anozi se aduce pe la partea inferioară.

Electrolizorul B6 K-17 se caracterizează prin compactitate, consum mic de materiale, posibilitatea de lucru cu densităţi de curent mai mici şi printr-un consum mai mic de energie electrică.

În tabela 1 se indică caracteristicile celulelor sovietice cu diafragmă, în comparaţie cu celula Billiter cu catod ondulat.

Tabela 1

Indici caracteristici	Celula Billiter cu catod ondulat	Celula B 6 K-13	Celula B 6 K-17
Sarcina pe celulă, A	15 000	5 000	20 000—30 000
Densitatea de curent pe catod, A/m²	750	750	600—750
Tensiunea, V	3,9	3,35	3,35—3,40
Randament de curent, %	94	93,5	94—96
Consum de energie electrică pe tona de NaOH, kWh	2 800	2 370—2 400	2 350—2 400
Consum de grafit pe tona de NaOH, kg	—	8,9	—
Concentraţia NaOH, g/l	130—135	120	135—145
Productivitatea celulei kg Cl/zi.m² de suprafaţă a secţiei	31,8	300	232
Consum specific de materiale la o sarcină de 1 000 A pe celulă:			
oţel, kg	218	53	130
cupru, kg	70	3,6	2,9
plumb, kg	nu se foloseşte	nu se foloseşte	nu se foloseşte

Problema concentrării soluţiei de hidroxid de sodiu obţinută prin oricare dintre procedee este aproape tot atît de importantă din punct de vedere tehnico-economic ca şi aceea a însăşi alegerii procedeului sau chiar a tipului de instalaţie cel mai potrivit pentru un anumit caz dat. Această problemă se pune cu şi mai mare acuitate în cazul obţinerii hidroxidului de sodiu prin caustificare, sau prin electroliză în celule cu diafragmă, adică în cazul în care concentrarea implică eliminarea unei cantităţi mari de apă pentru a ajunge la un produs de concentraţie comercială. Şi din acest punct de vedere, în U.R.S.S. s-a realizat o interesantă instalaţie continuă, automatizată, pentru concentrarea soluţiilor de hidroxid de sodiu provenite din celule cu diafragmă, ale căror indici tehnico-economici sînt următorii:

t NaOH (92%)/24 h	120—150
Cantitatea de apă evaporată/m² suprafaţă de încălzire, kg/h	30—35 ;
Consumul de abur pentru evaporarea unei t de apă, t	0,65 ;
Manopera pentru producerea unei t de soluţie NaOH 44%, om-ore	2,1

Pentru realizarea acestor indici, concentrarea soluţiei de hidroxid de sodiu se face în două trepte. În prima treaptă, pînă la 25% NaOH, concentrarea se face într-o instalaţie de evaporare cu efect multiplu, cu utilizarea de trei ori a aburului şi cu folosirea aburului secundar provenit din evaporarea din primele corpuri. Cea de-a doua treaptă de concentrare, care duce la o soluţie de 44% NaOH, se face în mai multe aparate de evaporare, utilizînd aburul rezultat din primele corpuri ale primei instalaţii. Parametrii instalaţiei de evaporare sînt redaţi în tabela 2.

Tabela 2

	Treapta I			Treapta II
	Corp 1	Corp 2	Corp 3	
Presiunea aburului de încălzire, ata	5,5	2,9	1,4	2,8
Presiunea aburului rezultat prin evaporare	3,0	1,5	0,2	0,2
Concentraţia soluţiei de NaOH	—	—	25	44
Diferenţa utilă de temperatură	8	15	24	28

Corpurile de evaporare folosite în prima treaptă de concentrare sînt verticale, cu suprafaţa de încălzire de 220 m² şi funcţionează prin circulaţia naturală a soluţiei. În treapta a doua se folosesc corpuri de evaporare cu circulaţia forţată a soluţiei. Mărirea suprafeţei de încălzire a corpurilor de evaporare din prima treaptă s-a realizat prin micşorarea diametrului ţevilor fierbătoare, iar prin circulaţia forţată a soluţiei în evaporatorul din treapta a doua, coeficientul de transmisie al căldurii a crescut de 3—4 ori.

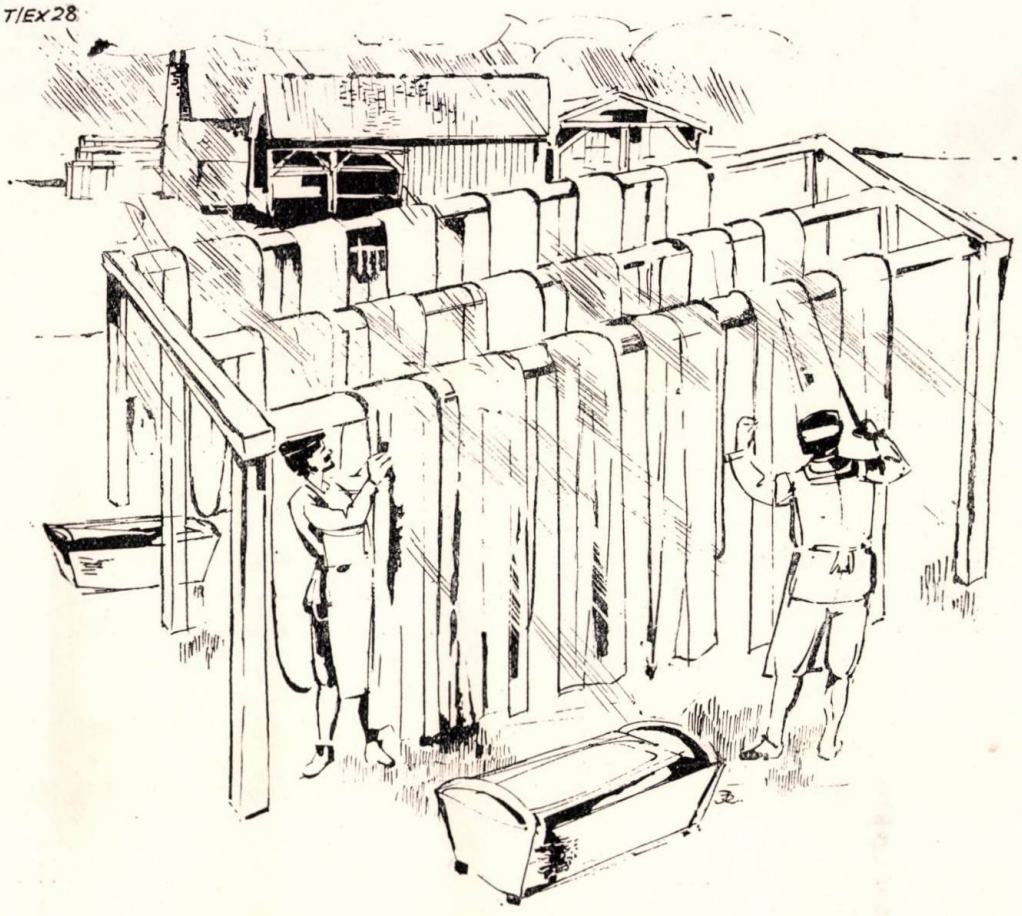
Separarea sării care cristalizează în soluţie în timpul concentrării acesteia se face continuu cu ajutorul unor decantoare continue aşezate între prima şi a doua treaptă de concentrare, precum şi la sfîrşitul celei de-a doua trepte, unde în afara decantoarelor se folosesc şi separatoare centrifugale.

Utilizări: În ultimii ani se manifestă tendinţa tot mai netă ca, acolo unde tehnologia permite, să se livreze hidroxid de sodiu lichid, în locul celui solid, noile instalaţii de fabricare a hidroxidului de sodiu nedispunînd decît de capacităţi parţiale de producţie sau uneori deloc, pentru obţinerea hidroxidului de sodiu solid. Astfel, în S.U.A., în timp ce în anul 1945, 75,4% din întreaga cantitate de hidroxid de sodiu se livra sub formă de soluţie, în anul 1955, producţia de hidroxid de sodiu sub formă de soluţie reprezenta 87% din producţia totală de hidroxid de sodiu. În perspectivă, deşi consumul produsului sub formă de soluţie marchează o creştere, aceasta este totuşi limitată, întrucît în anumite procese, cum ar fi de exemplu topirile alcaline, nu se poate renunţa la forma solidă.

În ceea ce priveşte alegerea procedeului celui mai economic, aşa cum s-a arătat şi la clor, aceasta depinde de foarte mulţi factori, care variază de la o ţară la alta, aşa încît nu se poate trage o concluzie universal valabilă. În orice caz, se desprinde tot mai mult tendinţa renunţării la caustificare, datorită excedentului de hidroxid electrolitic, provocat de disproporţia dintre creşterea rapidă a consumului de clor care îşi găseşte an de an noi domenii de utilizare şi a celei de hidroxid de sodiu, ai căror consumatori sînt relativ stabilizaţi în ultimii zece ani.

(continuare în nr. viitor)

T/EX 28



În spălătorie şi vopsitorie

influenţa umidităţii atmosferice întîrzie uscarea. Astăzi, aparatele moderne execută uniform şi rapid această operaţie, permiţînd, de asemenea, stabilirea temperaturilor necesare înnobilării.

Hidrofobizarea cu ACRAL,
Neşifonabilizarea cu apret special
şi apretarea cu PREXAL, rezistentă la spălare

permit realizarea efectelor celor mai favorabile. În orice operaţie de înnobilare, specialistul utilizează de preferinţă

FETTCHEMIE
Textilhilfsmittel

VEB FETTCHEMIE · KARL-MARX-STADT / DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

Livrăm

substanțe organice de bază și produse intermediare:

Acid cianacetic
Ester etilic al acidului cianacetic
Ester metilic al acidului cianacetic
Ester dietilic al acidului malonic
Ester dimetilic al acidului malonic
Ester dietilic al acidului etilmalonic
Ester dibutilic al acidului butilmalonic
Ester dietilic al acidului dietilmalonic
Ester dibutilic al acidului dietilmalonic
Ester dimetilic al acidului dietilmalonic

Acid tioglicolic
Ulei de muștar sintetic DAB 6
Soluție 50% de tioglicolat de amoniu
Acid izovalerianic
Clorură de 3,5—dinitrobenzoil
Acid 3,5—dinitrobenzoic
Acid lactic 80%
Acid lactic DAB 6 90%
Ester etilic al acidului lactic

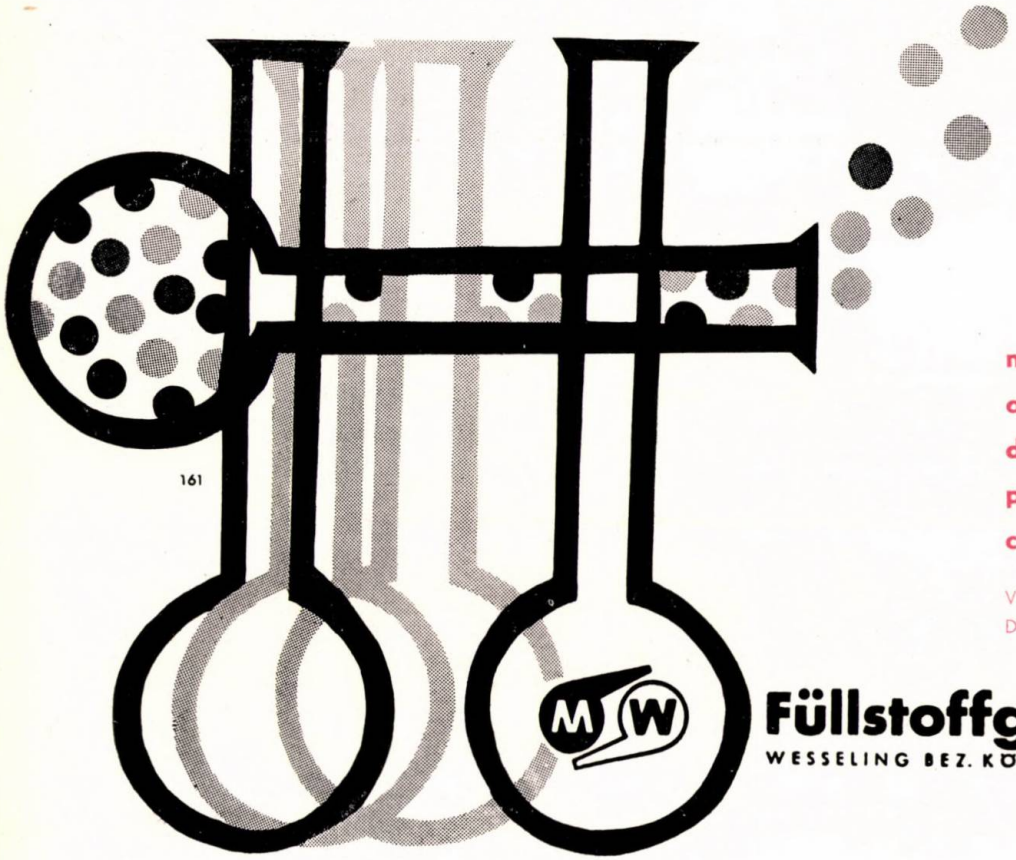
In vederea comenzilor Dvs. vă stăm la dispoziție

VEB AROPHARM-WERK RIESA/ELBE

FABRICĂ CHIMICĂ PENTRU PRODUSE ORGANICE DE BAZĂ ȘI INTERMEDIARE

Telefon: Riesa 3324 și 3823 Telex: 019 830

REPUBLICA DEMOCRATĂ GERMANĂ



materiale de umplutură
active (întăritoare)
de culori deschise
pentru industria
cauciucului

VN3 NEOWIT AS7
DUROSIL CALSIL TEG

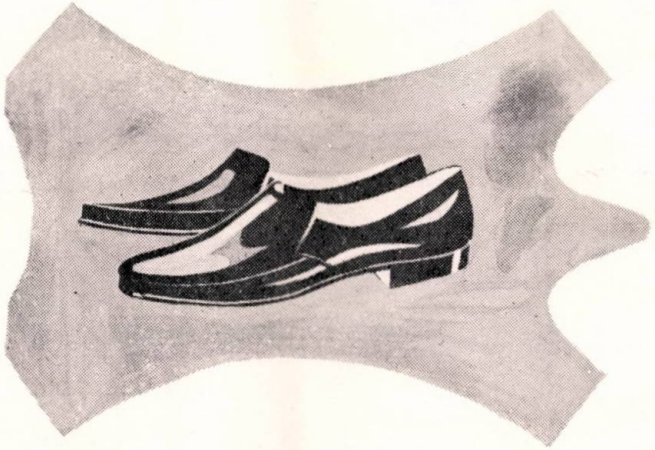
Füllstoffgesellschaft
WESSELING BEZ. KÖLN · WESTDEUTSCHLAND

Între ieri și astăzi

s-au petrecut peste tot schimbări. Dacă într-o anumită epocă, cizmele grele erau indispensabile pentru o călătorie îndelungată, în prezent, încălțămintea ușoară, elegantă și frumoasă ne ușurează voiajul. Și aici, chimia este un auxiliar prețios, care favorizează satisfacerea exigențelor omului modern. Produsele speciale, ca

Pepsyzima, Falipol, Satilan

acționează asupra diferitelor tipuri de piele în cursul elaborării lor și permit realizarea efectelor dorite.



Specialiștii apreciază produsele de calitate

FETTCHEMIE

Lederhilfsmittel

VEB FETTCHEMIE · KARL-MARX STADT

DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

CHIMICALE DE LABORATOR ȘI REACTIVI

(fost Kahlbaum)

Din sortimentul nostru de produși chimici industriali și chimicale fine

Brombenzol

Galactoză dextrogiră

Bromuri de alchil
(bromură de etil, bromură de amil, bromură de butil)

Sulfat de hidrazină

Colodiu (în toate compozițiile aflate în comerț)

Aminoacizi „BC"

Acid fenoxiacetic

Produse noi

Compuși ai 15_N și 18_O, marcați cu izotopi stabili

La cerere punem la dispoziție prospecte speciale.

VEB BERLIN — CHEMIE

BERLIN — ADLERSHOF

(fost VEB Schering Adlershof)

DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

În Editura Tehnică a apărut:

LEXICONUL TEHNIC ROMÎN

ELABORARE NOUĂ — VOL. V

600 pagini, legat, 115 lei exemplarul

Lexiconul Tehnic Romîn este o enciclopedie tehnică de nivel superior întocmită pentru tehnicienii și inginerii din întreprinderi, pentru cadrele didactice și studenții din institutele de învățămînt superior, cum și pentru inginerii din institutele de proiectări și cercetări.

•

În noua ediție materialul este sensibil mărit și îmbunătățit, iar caracterul enciclopedic al sistematizării lui este și mai accentuat.

•

Volumul V tratează sfîrșitul literei C și conține circa 4000 termeni directori, 800 termeni explicați în text, 900 figuri.

•

Din conținutul foarte bogat al volumului sînt de relevat între altele termenii despre compresoare, condensatoare, cuadripoli, cupluri, cuptoare, curent electric, curbe și curburi, cupru, coordonate etc., etc.

CĂTRE CITITORI

ÎN VEDEREA îmbunătăţirii necontenite a Revistei de Chimie, Comitetul de Redacţie invită toţi inginerii, chimiştii şi tehnicienii, care activează în industrie, să trimită redacţiei spre publicare lucrările lor ştiinţifice şi practice.

Profesorii, conferenţiarii şi asistenţii învăţămîntului superior sînt rugaţi să trimită lucrările lor originale executate în laboratoarele institutelor şi în special lucrările legate de industria chimică.

Cercetătorii din institutele de cercetare sînt rugaţi a trimite articole cu rezultatele practice ale muncii lor, noi procese tehnologice, metode rapide de analiză etc.

Cadrele tehnice care activează în întreprinderile industriale sînt rugate a trimite articole de analiza muncii lor de zi cu zi, care să privească în mod critic activitatea tehnico-economică a întreprinderii respective şi să conţină propuneri de îmbunătăţire a proceselor tehnologice şi a indicilor tehnico-economici şi studii privind reducerea preţului de cost.

Articolele care conţin documentare de sinteză, asupra unei probleme pe bază de literatură, trebuie să cuprindă toată literatura la zi, cu indicarea precisă a lucrărilor citate.

Pentru ca revista să poată cuprinde o diversitate cît mai mare de articole, s-au stabilit următoarele criterii privind textul articolelor la care se adaugă figurile respective.

1. Lucrări originale maximum 15 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.
2. Lucrări de tehnologie chimică, bazată pe experienţa practică din industrie maximum 12 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.
3. Procese tehnologice pentru noi produse chimice, maximum 14 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.
4. Aparate sau instalaţii noi, propuneri de automatizare şi mecanizare, maximum 10 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.
5. Lucrările de sinteză privind literatura de specialitate, maximum 8 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.

Articolele se vor expedia în dublu exemplar, însoţite de desenele şi legendele respective, cît şi de un scurt rezumat al lucrării, la adresa: Str. Ion Ghica nr. 3, etaj 1, telefon 13.07.30.

COMITETUL DE REDACŢIE

Ing. dr. **I. Moldovan**, redactor responsabil, ing. **Edith Beral**, prof. dr. ing. **E. Bratu**, Laureat al Premiului de Stat, ing. **L. Claudian**, conf. **I. Drimuş**, Laureat al Premiului de Stat, ing. **N. Hossu**, ing. **R. Mihail**, Laureat al Premiului de Stat, acad. prof. dr. ing. **C. D. Nenitescu**, Laureat al Premiului de Stat, prof. **I. V. Nicolescu**, prof. dr. ing. **Cr. Simionescu**, membru corespondent al Academiei R.P.R. şi Laureat al Premiului de Stat, ing. **Th. Soria**, prof. dr. ing. **M. Zapan**.

★

„REVISTA DE CHIMIE" — organ al Ministerului Industriei Petrolului şi Chimiei şi al Asociaţiei Ştiinţifice a Inginerilor şi Tehnicienilor din R.P.R. — Redacţia: Bucureşti, str. Ion Ghica nr. 3, Raion Tudor Vladimirescu, telefon 13.57.28. şi 13.07.30. Administraţia şi Casieria: Calea Victoriei nr. 118, Raion I. V. Stalin.—Revista este editată de „ASIT".—Abonamentele se primesc la sediile filialelor şi subfilialelor A.S.I.T. din întreaga ţară precum şi prin responsabilii cu presa din cercurile A.S.I.T. Instituţiile pot achita abonamentele pentru biblioteci şi cabinetele tehnice în contul nostru de virament: Publicaţiile Tehnice A.S.I.T. 070134 B.R.P.R. Filiala I. V. Stalin, Tarif pentru întreprinderi lei 100 anual. Tarif pentru muncitori, tehnicieni şi ingineri, lei 30 anual. Preţul unui exemplar 5 lei.

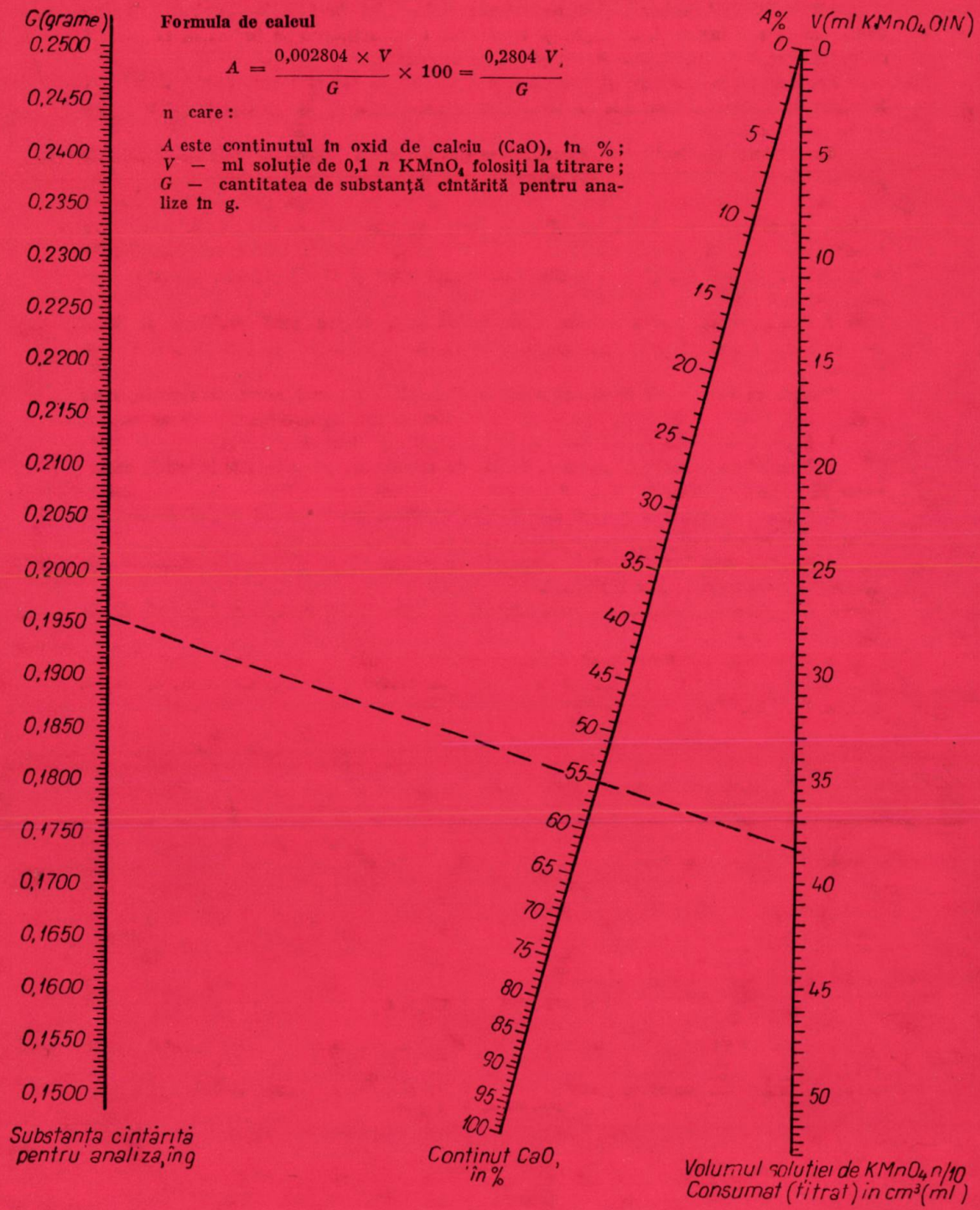
Nomogramă pentru calculul analizelor volumetrice de calciu

Formula de calcul

$$A = \frac{0{,}002804 \times V}{G} \times 100 = \frac{0{,}2804\ V}{G}$$

n care:

A este conținutul în oxid de calciu (CaO), în %;
V — ml soluție de 0,1 n $KMnO_4$ folosiți la titrare;
G — cantitatea de substanță cîntărită pentru analize în g.



Folosirea nomogramei

Punctul respectiv pe scara G care indică cantitatea de substanță luată în lucru pentru analiză (în g) se unește cu punctul corespunzător pe scara V, care reprezintă volumul soluției consumată la titrare. Punctul de intersecție pe scara A ne indică conținutul substanței analizate în CaO, în %.

Exemplu:

S-au cîntărit 0,1953 g calcar pentru analiză; după dizolvarea și precipitarea ca oxalat s-a titrat cu o soluție de $n/10$ $KMnO_4$, consumînd 38,5 ml (cm^3).

Linia de unire a acestor două puncte, pe scările G și V ne indică, în punctul de intersecție pe scara A, conținutul în CaO al calcarului, care în cazul nostru este de 55,2 %.

C. 3618 Intreprinderea Poligrafică Nr. 2 — București R.P.R.

Lei 5

E 1446

REFERATIVA

REVISTA DE CHIMIE

DEZVOLTAREA INDUSTRIEI DE MATERIALE PLASTICE IN R. P. R. (II)

R

12

DECEMBRIE 1959

REVISTA DE CHIMIE

ORGAN AL MINISTERULUI INDUSTRIEI PETROLULUI ŞI CHIMIEI
ŞI AL ASOCIAŢIEI ŞTIINŢIFICE A INGINERILOR ŞI TEHNICIENILOR DIN R.P.R.

SUMAR

* * *, Revista de Chimie a împlinit un deceniu de apariţie 669
I. Mureşan, Fabricarea clorurii de polivinil 671
I. Ivanov, Cu privire la utilizarea clorurii de polivinil în industria alimentară 678
I. Gavăt, Materiale plastice pe bază de poliesteri 682
I. N. Pop, I. A. Mayer şi St. Grigorescu, Contribuţii la procesul de stabilizare al polimerilor clorvinilici 685
A. Rădulescu, Polimerii, ca materiale anticorosive de construcţie şi protecţie, folosite în industria chimică 691
Const. D. Costescu, Utilizarea polimerilor organici sintetici în construcţii şi instalaţii 695
* * *, Aplicaţii medicale şi chirurgicale ale maselor plastice 698
A. Süszer, Coloranţi reactivi 700
LABORATOR 705
CRONICA 715
DOCUMENTARE 718
INDEX ALFABETIC PE AUTORI ŞI PROBLEME 729

СОДЕРЖАНИЕ

* * *, Десятилетие Химического Журнала (Ревиста де Кимие) 669
И. Мурешан, Производство полихлорвинила 671
И. Иванов, К вопросу применения полихлорвинила в пищевой промышленности 678
И. Гавэт, Пластмассы на основе полиэфиров 682
И. Н. Поп, И. А. Майер и Ш. Григореску, О процессе стабилизации органических полимеров 685
А. Рэдулеску, Полимеры, противокоррозионые материалы и химическое оборудование из пластмасс 691
К. Д. Костеску, Применение синтетических оргунических полимеров в строительстве и технико-санитарных установках 695
* * *, Применение пластмасс в медицине и хирургии 698
А. Зюсер, Красители реагенты 700
ЛАВОРАТОРИЧ 705
ХРОНИКА 715
ДОКУМЕНТАЦИЯ 718
АЛФАВИТНЫЙ ПЕРЕЧЕНЬ АВТОРОВ И СТАТЕЙ 729

INHALTSVERZEICHNIS

* * *, Die Zeitschrift „Revista de Chimie" nach zehnjähriger Tätigkeit 669
I. Mureşan, Die Herstellung von Polyvinylchlorid 671
I. Ivanov, Über die Anwendung des Polyvinylchlorids in der Lebensmittelindustrie 678
I. Gavăt, Kunststoffe auf Polyesterbasis 682
I. N. Pop, I. A. Mayer und St. Grigorescu, Beiträge zum Stabilisierungsprozess von organischen Polymeren 685
A. Rădulescu, Die Kunststoffe als antikorrosive Baumaterialien 691
C. D. Costescu, Die Anwendung der synthetischen organischen Polymere im Bauwesen und Installationen 695
* * *, Anwendung von Kunststoffen in Medizin und Chirurgie 698
A. Süszer, Reaktive Farbstoffe 700
LABORATORIUM 705
CHRONIK 715
DOKUMENTIERUNG 718
ALPHABETISCHER AUTOREN- UND SACHREGISTER 729

SOMMAIRE

* * *, Le dixième anniversaire de l'apparition de la revue „Revista de Chimie" 669
I. Mureşan, La fabrication du chlorure de polyvinyle 671
I. Ivanov, Sur l'utilisation du chlorure de polyvinyle dans l'industrie alimentaire 678
I. Gavăt, Matières plastiques à base de polyesters 682
I. N. Pop, I. A. Mayer et St. Grigorescu, Contributions au procès de stabilisation des polymères organiques 685
A. Rădulescu, Les matières plastiques, matériaux de construction anticorrosifs 691
C. D. Costescu, L'utilisation des polymères organiques synthétiques dans la construction et les installations 695
* * *, Applications médicales et chirurgicales des matières plastiques 698
A. Süszer, Colorants reactifs 700
LABORATOIRE 705
CHRONIQUE 715
DOCUMENTATION 718
INDEX ALPHABETIQUE D'AUTEURS ET DE SUJETS 729

CONTENTS

* * *, The 10th anniversary of the journal „Revista de Chimie" 669
I. Mureşan, The manufacture of polyvinyl chloride 671
I. Ivanov, On the utilisation of the polyvinyl chloride in the food industry 678
I. Gavăt, Plastic materials on polyster basis 682
I. N. Pop, I. A. Mayer and St. Grigorescu, Contributions to the stabilisation process of organic polymers 685
A. Rădulescu, The plastic materials, anticorrosive building materials 691
C. D. Costescu, The utilisation of the synthetic organic polymers in building and installations 695
* * *, Medical and surgical applications of the platstic materials 698
A. Süszer, Reactive dyestuffs 700
LABORATORY 705
CHRONICAL 715
DOCUMENTATION 713
ALPHABETICAL AUTHOR AND SUBJECT INDEX 729

INDEX ALFABETIC

pe autori și pe probleme, pentru anul 1959

Aftalion H., nr. 9, p. 535
Alexa Gh., nr. 11, p. 624
Almași L., nr. 6, p. 333
Arhiv C., nr. 2, p. 81
Arizan S., nr. 2, p. 109
Armeanu V., nr. 9, p. 529
Aslan V., nr. 7, p. 399

Badea I., nr. 5, p. 273
Balaban C., nr. 6, p. 314
Baiulescu Ch., nr. 11, p. 645
Baiulescu Gh., nr. 12, p. 710
Banciu A. S., nr. 1, p. 28
Banu A., nr. 8, p. 469
Bălăşescu Gh., nr. 1, p. 37
Bebeşel P., nr. 11, p. 641
Benes B., nr. 2, p. 71
Beratlief M., nr. 7, p. 393
Berger T., nr. 2, p. 69
Bodnar E., nr. 8, p. 481
Boicinski P., nr. 11, p. 653
Bojică S., nr. 8, p. 451
Bota T., nr. 3, p. 154
Bota T., nr. 5, p. 285
Botez Gh., nr. 2, p. 92
Bucur R., nr. 4, p. 226
Budici G., nr. 10, p. 559
Bulinaru V., nr. 5, p. 272
Bunuş F., nr. 10, p. 556
Branischi Al., nr. 9, p. 504
Bratu E., nr. 3, p. 131
Brîncoveanu A., nr. 4, p. 214
Breyer G., nr. 6, p. 336

Calnegru I., nr. 10, p. 567
Calu C., nr. 6, p. 351
Camboli D., nr. 9, p. 529
Călărăşanu M., nr. 6, p. 337
Căluşaru A., nr. 6, p. 311
Ceauşescu D., nr. 9, p. 538
Cilianu St., nr. 2, p. 74
Cilianu St., nr. 2, p. 76
Ciocan C., nr. 10, p. 567
Ciuhandu Gh., nr. 9, p. 531
Condurache D., nr. 3, p. 146
Constantinescu A., nr. 5, p. 252
Constantinescu E., nr. 1, p. 33
Constantinescu Gh., nr. 11, p. 630
Constantinescu M., nr. 3, p. 151
Constantinescu A., nr. 9, p. 510
Conu I., nr. 2, p. 107
Corlăteanu P., nr. 10, p. 593
Cornilescu D., nr. 10, p. 596
Costache S., nr. 5, p. 458
Costescu C. D. C., nr. 7, p. 385
Costescu C. D. C., nr. 12, p. 695
Cuculescu V., nr. 2, p. 105
Cuiban F., nr. 2, p. 71
Cuiban F., nr. 2, p. 74
Cuiban F., nr. 2, p. 76
Cuiban F., nr. 2, p. 79
Cuiban L., nr. 2, p. 81
Curierici I., nr. 11, p. 636
Chicos I., nr. 10, p. 593
Chiriac C., nr. 11, p. 647
Chiotan C., nr. 6, p. 358
Chiriță A., nr. 11, p. 624
Chirilă Gh., nr. 10, p. 572
Chiriță Gh., nr. 11, p. 624
Cîrlogeanu C., nr. 6, p. 321
Claudian L., nr. 5, p. 284
Crăciuneanu R., nr. 6, p. 349
Crăciuneanu R., nr. 9, p. 527
Cristescu A., nr. 10, p. 572
Cristescu C., nr. 6, p. 337
Crişan I., nr. 6, p. 351
Crişan I., nr. 9, p. 518
Cruceanu M., nr. 2, p. 92

David I., nr. 8, p. 474
Davidescu D., nr. 5, p. 257
Davidescu D., nr. 5, p. 268
Deleanu I., nr. 8, p. 443
Diaconescu A., nr. 8, p. 477
Dimonie M., nr. 7, p. 399
Dincu I., nr. 11, p. 625
Dobrovici M., nr. 2, p. 108
Dogaru M., nr. 2, p. 92
Dogaru M., nr. 2, p. 95
Dogaru M., nr. 2, p. 97
Duma V., nr. 8, p. 479
Dumitrescu M., nr. 5, p. 288
Dumitrescu V., nr. 10, p. 589
Dumitru M., nr. 11, p. 640
Dragnea F., nr. 9, p. 510
Dragoş T., nr. 5, p. 293
Drăgut A., nr. 10, p. 589
Drimuş I., nr. 10, p. 586
Drimuş I., nr. 10, p. 589
Drimuş R., nr. 5, p. 261
Drimus R., nr. 10, p. 567
Droc N., nr. 12, p. 705

Felmery I., nr. 6, p. 332
Florescu M., nr. 8, p. 435

Garăt I., nr. 9, p. 512
Garăt I., nr. 12, p. 682
Garăt L. M., nr. 10, p. 582
Garăt M., nr. 7, p. 408
Garăt M., nr. 12, p. 698
Georgescu M., nr. 1, p. 33
Ciurcanu C., nr. 6, p. 330
Goldenberg N., nr. 10, p. 596
Golhard F., nr. 4, p. 204
Gheorghiu M., nr. 2, p. 81
Gheorghiu T., nr 2, p. 95
Gheorghiu T., nr. 2, p. 97
Gheorghiu T., nr. 2, p. 99
Gheorghian M., nr. 3, p. 149
Gherahinoff R., nr. 6, p. 336
Ghineschi P., nr. 9, p. 512
Grădinaru N., nr. 8, p. 447
Grecu Gh. I., nr. 11, p. 646
Grigorescu St., nr. 12, p. 646
Grigoriu A., nr. 2, p. 115
Gross A., nr. 2, p. 111
Gruia E., nr. 3, p. 165

Haiduc I., nr. 3, p. 168
Hanke I., nr. 1, p. 8
Hantz A., nr. 6, p. 332
Hăngănuț M., nr. 1, p. 23
Hendler E., nr. 2, p. 78
Hera C., nr. 5, p. 261
Huch C., nr. 7, p. 408
Hulea A., nr. 5, p. 274

Iacob M., nr. 10, p. 567
Ioan S., nr. 10, p. 610
Ioanid G., nr. 9, p. 510
Ioanid G., nr. 10, p. 556
Ioanid G., nr. 10, p. 589
Ilisei M., nr. 1, p. 33
Ionescu A., nr. 8, p. 488
Ionescu Al. Gh., nr. 10, p. 593
Ionescu E., nr. 1, p. 17
Ionescu E., nr. 5, p. 263
Ionescu E., nr. 10, p. 572
Ionescu E., nr. 10, p. 578
Ionescu M., nr. 2, p. 81
Ionescu T., nr. 9, p. 504
Ionescu V., nr. 10, p. 559
Iordănescu R., nr. 1, p. 30
Istric E., nr. 2, p. 71
Istrătoiu R., nr. 7, p. 412
Istrătoiu R., nr. 10, p. 602
Ivanov I., nr. 12, p. 678

Kalman A., nr. 1, p. 8
Keim N., nr. 2, p. 85
Keim N., nr. 2, p. 108
Keim N., nr. 9, p. 535
Keim N., nr. 12, p. 712
Kircz M., nr. 2, p. 78
Kishegyi G., nr. 8, p. 476
Kornbaum S., nr. 10, p. 596
Klanc M., nr. 4, p. 214
Klein E., nr. 2, p. 71
Knall Gh., nr. 9, p. 531
Krupenschi Al., nr. 2, p. 95
Krupenschi Al., nr. 2, p. 97

Lada Z., nr. 3, p. 162
Lada Z., nr. 6, p. 348
Lazăr A., nr. 1, p. 8
Lazăr A., nr. 8, p. 465
Leonte A., nr. 5, p. 276
Liteanu C., nr. 6, p. 351
Lommatzsch G., nr. 9, p. 495
Luca Al., nr. 5, p. 281
Lucescu S., nr. 8, p. 478
Lupu Alex., nr. 10, p. 607

Macarei Gh., nr. 5, p. 286
Man M., nr. 10, p. 578
Maniu Gr., nr. 10, p. 562
Manta I., nr. 2, p. 69
Marinescu I., nr. 8, p. 472
Marinescu M., nr. 11, p. 635
Marino D., nr. 3, p. 138
Martin T., nr. 8, p. 456
Mayer I. A., nr. 12, p. 685
Măsleacva V. V., nr. 3, p. 160
Mendelsohn N., nr. 4, p. 199
Mihail R., nr. 10, p. 593
Mihail R., nr. 10, p. 602
Mihail R., nr. 11, p. 636
Mihalca G., nr. 2, p. 104
Miron Gh., nr. 5, p. 281
Mitrofanovici V., nr. 7, p. 376
Moldovan I., nr. 4, p. 185
Moldoveanu Al., nr. 8, p. 459
Morganu S., nr. 2, p. 71
Mozes Gh., nr. 12, p. 702
Mureşan I., nr. 12, p. 671
Mureşanu P. I., nr. 5, p. 282
Musoiu M., nr. 1, p. 33
Mlodecka J., nr. 6, p. 343

Negoiu D., nr. 11, p. 645
Nicolaescu V., nr. 10, p. 610
Nicolescu I. V., nr. 11, p. 614
Nistor I., nr. 11, p. 647
Niţescu S., nr. 2, p. 92
Niţescu S., nr. 2, p. 97

Opriş M., nr. 10, p. 607

Palade N., nr. 7, p. 381
Panaitescu T., nr. 2, p. 81
Panaiotovici M., nr. 10, p. 596
Papacheorghe M., nr. 12, p. 710
Pavlorschii Gh., nr. 3, p. 165
Pavlorschii Gh., nr. 5, p. 261
Penceff N. P., nr. 4, p. 231
Petrascu V., nr. 10, p. 602
Pincorschi E., nr. 4, p. 199
Pintilie S., nr. 4, p. 199
Pirlea Th. I., nr. 11, p. 640
Pîndea C., nr. 5, p. 276
Potop P., nr. 10, p. 562
Pop A., nr. 1, p. 8
Pop C., nr. 6, p. 336
Pop I. N., nr. 12, p. 685
Popa Gr., nr. 11, p. 645
Popa M., nr. 2, p. 109
Popa M., nr. 12, p. 712
Popa St., nr. 12, p. 712
Popescu I. Gh., nr. 4, p. 218
Popescu M., nr. 10, p. 556
Popescu N., nr. 10, p. 562
Popovici N., nr. 2, p. 115
Popovici N., nr. 3, p. 134
Popper E., nr. 6, p. 349
Popper E., nr. 9, p. 527
Proinov L., nr. 6, p. 349
Proinov L., nr. 9, p. 527
Psemetchi V., nr. 1, p. 30

Ramontian E., nr. 2, p. 111
Rappaport M., nr. 3, p. 138
Rădulescu A., nr. 12, p. 691
Răianu J., nr. 2, p. 105
Reichel I., nr. 9, p. 530
Reichel I., nr. 11, p. 638
Reusz N., nr. 4, p. 204
Richter E., nr. 10, p. 553

Robovici Gh., nr. 7, p. 388
Robu C., nr. 7, p. 398
Robu I. V., nr. 4, p. 188
Rosenberg A., nr. 1, p. 23
Rotaru I., nr. 8, p. 450
Rozner V., nr. 6, p. 327
Ruckenstein E., nr. 1, p. 45
Ruckenstein E., nr. 4, p. 211
Ruckenstein E., nr. 12, p. 713

Sabo N., nr. 7, p. 392
Sauciuc J., nr. 6, p. 340
Segal F., nr. 10, p. 586
Silaghi E., nr. 2, p. 69
Simionovici R., nr. 2, p. 104
Simionovici R., nr. 2, p. 105
Simionovici R., nr. 2, p. 107
Simionescu L., nr. 10, p. 567
Sîrbu L., nr. 11, p. 641
Sîrbu C., nr. 10, p. 578
Socolovschi R., nr. 12, p. 712
Solomon O. F., nr. 7, p. 392
Solomon O. F., nr. 7, p. 399
Sorin Th., nr. 4, p. 192
Soviani P., nr. 9, p. 512
Süszer A., nr. 12, p. 700
Schip I., nr. 8, p. 461
Schmidt W., nr. 9, p. 530
Schwartz I., nr. 2, p. 111
Stancu M., nr. 5, p. 256
Stănciulescu M., nr. 4, p. 218
Sterescu M., nr. 2, p. 108
Sterescu M., nr. 2, p. 109
Sterescu M., nr. 9, p. 535
Sterescu M., nr. 12, p. 712
Sterescu M., nr. 12, p. 712
Smerecinschi T., nr. 8, p. 466
Smigelschi O., nr. 4, p. 211
Szantay I., nr. 6, p. 334
Şapse A. M., nr. 1, p. 46
Şerban E., nr. 10, p. 559
Şerbescu F., nr. 2, p. 71
Ştefănescu P., nr. 9, p. 524

Tablan I., nr. 5, p. 264
Teaci D., nr. 5, p. 268
Teaci D., nr. 5, p. 280
Teleman E., nr. 5, p. 276
Teodorescu S., nr. 2, p. 71
Teodorovici Gr., nr. 2, p. 92
Teodorovici Gr., nr. 2, p. 101
Toma R., nr. 2, p. 103
Tomşa Gh., nr. 3, p. 154
Topciu A., nr. 10, p. 602
Thinius K., nr. 9, p. 495
Unterman W., nr. 2, p. 103
Unterman W., nr. 11, p. 647
Untu A., nr. 5, p. 276
Urseanu V., nr. 5, p. 292

Vasilescu I., nr. 2, p. 89
Vasilescu D., nr. 6, p. 357
Velniceriu A., nr. 10, p. 582
Vicol R., nr. 1, p. 8
Vociu M., nr. 2, p. 89
Voiniţiru T., nr. 1, p. 3
Voiculeţ N., nr. 1, p. 11
Voinescu V., nr. 2, p. 78
Vieru A., nr. 5, p. 290
Vlădoianu M., nr. 7, p. 385
Vulpescu Gh., nr. 7, p. 381

Waitman R., nr. 2, p. 85
Waitman R., nr. 6, p. 336
Wassak St., nr. 3, p. 162
Wassermann N., nr. 2, p. 79
Wassermann N., nr. 2, p. 81
Weisz Gh., nr. 9, p. 537
Wohl A., nr. 1, p. 17

Zahariade C., nr. 5, p. 273
Zinger S., nr. 2, p. 101
Zsoko I., nr. 1, coperta IV
Zsoko I., nr. 6, p. 354

EDITORIALE ŞI ARTICOLE OCAZIONALE

* * *, Să dăm viaţă Hotărîrilor Plenarei Comitetului Central al P.M.R. din 26–28 noiembrie 1958, nr. 1, p. 1
* * *, Premiul Nobel pentru fizică pe anul 1958, o nouă afirmare a ştiinţei sovietice, nr. 1, p. 29
* * *, Prima conferinţă naţională de standardizare, nr. 1, p. 54
* * *, Glorie constructorilor comunismului şi păcii, nr. 2, p. 65
* * *, Realizări şi perspective în industria chimică din U.R.S.S., nr. 3, p. 129
* * *, 1 Mai, expresie a solidarităţii internaţionale a oamenilor muncii, nr. 5, p. 245
* * *, Lucrările celui de al VIII-lea Congres Mendeleev, nr. 5, p. 246
* * *, Unele aspecte tehnico-economice în problemele fabricării îngrăşămintelor chimice, nr. 5, p. 297
* * *, Unele probleme ale introducerii automatizării în industria chimică, nr. 6, p. 309
* * *, Aspecte tehnico-economice în problema polimerilor sintetici, nr. 7, p. 416
* * *, 23 August, 1959, nr. 8, p. 433
* * *, Hotărîrile Plenarei C.C. al P.M.R. din 13–14 iulie 1959 – îndemn pentru noi realizări în producţie, nr. 9, p. 493
* * *, Dezvoltarea capacităţilor de producţie în U.R.S.S., nr. 11, p. 616
* * *, Importantele succese obţinute în dezvoltarea economiei naţionale a Republicii Populare Chineze, nr. 11, p. 618
* * *, Automatizarea în industria chimică în U.R.S.S., nr. 12, p. 716
* * *, A 42-a aniversare a Marii Revoluţii Socialiste din Octombrie, nr. 11, p. 613

DIN ACTIVITATEA ASIT

* * *, Şedinţa lărgită a Consiliului Centrala ASIT, nr. 2, p. 67
* * *, Fabricarea acidului sulfuric din ghips, nr. 3, p. 158
* * *, Din Sesiunea de referate a Cercului ASIT-Făgăraş, nr. 3, p. 146
* * *, Prima sesiune de comunicări ştiinţifice a Institutului de cercetări chimico-farmaceutice, nr. 3, p. 172
* * *, Din activitatea secţiei de chimie-metalurgie în cadrul filialei regionale ASIT-Baia Mare, nr. 4, p. 239
* * *, Consfătuirea „Realizări în cercetarea, fabricarea şi utilizarea îngrăşămintelor chimice în R.P.R.", nr. 5, p. 249
* * *, Comunicatul Oficiului de Statistică, nr. 5, p. 250
* * *, Utilizarea materialelor plastice în industrie şi construcţii, nr. 6, p. 300
* * *, Zece ani de activitate ASIT în slujba construirii socialismului, nr. 7, p. 369
* * *, Dezvoltarea industriei de mase plastice în R.P.R., nr. 7, p. 373
* * *, Cercul ASIT de la Combinatul Chimic „Karl Marx", nr. 7, p. 418
* * *, Zece ani de muncă ASIT la Uzinele de Produse sodice, nr. 8, p. 419
* * *, Festivităţi cu prilejul aniversării a 10 ani de activitate ASIT, nr. 9, p. 545
* * *, Consfătuirea „Utilizarea materialelor plastice în industrie şi construcţii, nr. 9, p. 545
* * *, Polimeri, noţiuni şi definiţii, nr. 9, p. 547
* * *, Probleme noi în fabricarea îngrăşămintelor cu fosfor, nr. 11, p. 661

CRONICĂ

Nr. 1, p. 47; nr. 2, p. 118; nr. 3, p. 171; nr. 4, p. 233; nr. 5, p. 296; nr. 7, p. 422; nr. 8, p. 486; nr. 9, p. 539; nr. 11, p. 650; nr. 12, p. 715

RECENZII

Nr. 1, p. 58; nr. 2, p. 125; nr. 3, p. 181; nr. 7, p. 428; nr. 8, p. 490; nr. 9, p. 549; nr. 11, p. 663; nr. 12, p. 723

BREVETE

Nr. 1, p. 58; nr. 3, p. 177; nr. 4, p. 230; nr. 5, p. 296; nr. 6, p. 359; nr. 8, p. 484; nr. 9, p. 549.

NOTE ECONOMICE ŞI INDUSTRIALE MONDIALE

Nr. 1, p. 56; nr. 2, p. 119; nr. 3, p. 178; nr. 4, p. 241; nr. 5, p. 304; nr. 6, p. 364; nr. 8, p. 442, 485, 489; nr. 11, p. 665; nr. 12, p. 720

INDICI TEHNICO-ECONOMICI

Nr. 1, p. 59; nr. 2, p. 127; nr. 3, p. 183; nr. 4, p. 243; nr. 5, p. 307; nr. 6, p. 367; nr. 7, p. 431; nr. 9, p. 551; nr. 11, p. 664; nr. 12, p. 726

DOCUMENTARE

Nr. 1, p. 51; nr. 2, p. 123; nr. 3, p. 173; nr. 4, p. 234; nr. 5, p. 298; nr. 6 p. 361; nr. 7, p. 424; nr. 9, p. 542; nr. 11, p. 657 nr. 12, p. 718

NOMOGRAME

Pentru aflarea *p*H-ului în soluţia unui acid, nr. 1
Pentru determinarea clorurii de amoniu ca impuritate în bromura de amoniu farmaceutică, nr. 2
Pentru determinarea presiunii parţiale de echilibru a amoniacului în soluţie, nr. 3
Pentru transformarea procentelor de greutate în procente molare, nr. 4
Variaţia densităţilor specifice ale soluţiilor de nitrat de amoniu la diferite temperaturi şi concentraţii, nr. 5
Pentru determinarea conţinutului de SO_2 sau SO_2+SO_3 din gazele de prăjire a piritei sau de ardere a sulfului, analizate prin metoda Reich, nr. 6,
Diagrama variaţiei proprietăţilor mecanice ale unui polimer liniar prin adăugire de plastifiant, nr. 7
Solubilitatea de echilibru a clorurii de sodiu în hidroxid de sodiu concentrat între 30° şi 90°C, nr. 8
Pentru relaţiile generalizate între presiunea vaporilor *P*, temperatura *T* şi căldura de vaporizare L, în funcţie de cosntantele empirice C şi d, în cazul gazelor biatomice şi triatomice, nr. 9
Pentru determinarea caracteristicilor fizice ale soluţiilor de sulfat de amoniu, nr. 10
Pentru calculul analizelor rapide volumetrice, nr. 11
Pentru calculul analizelor rapide de anhidridă acetică, nr. 12.

Acetat de butil (dozarea apei în), 6, 348–349
Acetat de polivinil (emulsie în construcţii), 7, 385–388
Acetat de vinil (fabricarea), 7, 381–384
Acetilena din CH_4 (oxidare parţială), 6, 320–326
Acid ascorbic (recristalizare), 2, 73
Acid diaceton-2-ceto-1-gulonic, 2, 72–73
Acid oxalic (ameliorarea calităţii), 3, 146–148
Acid sulfuric (uzina Năvodari), 8, 447–448
Acizi bibazici alifatici (din parafine), 10, 586–589
Acizi sulfamido-fenoxiacetici, 2, 92–94
Activitatea de proiectare, 8, 481–482
Adipat de piperazină (dozare), 2, 105–106
Adrenalona (dozare), 2, 111–115
Adsorbţia ionică (studiu conductometric), 4, 226–230
Agrochimia sovietică (realizări), 5, 257–260
Alcaloizi (microdeterminare), 11, 641
Altena (prelucrare-proprietăţi), 12, 596–601
Aludrona (dozare), 2, 111–115
Aluminiu (dozare complexometrică), 6, 351–353
Amestecare, 4, 211–214
Amidopirina, 6, 337–339
Aminoacizi (identificaţi cu ninhidrină), 6, 334–337
Amoniac (mărirea capacităţii), 3, 154–157
Anvelope (industria de), 1, 3–7
Analizator termomagnetic de gaze, 1, 48
Antibiograme, 8, 488
Antibiotice (selecţia producătorilor), 2, 95–97
Antibiotice (fabrica de la Iaşi), 8, 450
Anticorosive (materiale plastice), 12,
Aparate colorimetrice (determinarea urmelor de gaze), 3, 162–165
Argint (dozare), 11, 640
Arzător scufundat (aplicaţii), 10, 562–566

Automatizare (introducerea în industria chimică), 6, 309–310
Automatizarea (industria chimică U.R.S.S.), 12
Azot amoniacal (fixare în sol), 5, 261–263

Bacteriostatice, 8, 488
Benactizin (dozare), 9, 535–536
Benzine (componenți naftenici și aromatici), 1, 33–37
Beta-alanina (sinteza), 2, 78–79
Beta-furoin-oxima (cu Mn, Zn, Cd), 9, 529–530
Biosinteza penicilinazei, 2, 101–103
Bioxid de carbon (spălare cu amoniac), 3, 149–150
Borzești – Combinatul chimic, 8, 458–459
Brometinilciclohexanol, 7, 77
Bromura de 1-*N* Butilscopolamoniu, 2, 85–86
Bromometrică (determinarea fenolului și crezolilor), 6, 343–347
București, (fabrica de mase plastice), 8, 478
Buscopan, 2, 85–86

Căldura (valorificarea în industria acidului sulfuric), 3, 134–137
Cancerigene – hidrocarburi policiclice, 1, 11–16
Carbonatare, 1, 8–9
Carbid (contribuții la fabricare), 6, 330–332
Caprolactamă, 8, 452
Cauciucul sintetic în R.P.R., 8, 459–460
Cauciuc, industria de anvelope, 1, 3–7
Cercetarea în industria chimică, 8, 472–474
Cercuri științifice studențești. Conferința pe țară, 8, 486
Chimigaz, 8, 480
Chimia sovietică (direcții de cercetare), 11, 614
Chimizarea agriculturii, 5, 261
Ciclopentadiena agriculturii, 5, 261
Ciment, (controlul în industria U.R.S.S.), 3, 160–161
Cimenturi calco-barice, 9, 504–509
Clor total (determinare cu amidură), 10, 582–585
Clortetraciclina (extracție), 2, 103–104
Cloroform (stabilitate), 9, 524–526
Clorura de vinil (fabricația în R.P.R.) considerații economice, 4, 218–225
Cloruja de polivinil (fabricare) utilizare în industria alimentară, 12,
Cobalt (dozare), 2, 109–111
Cobalt (dozare microgravimetrică), 11, 640
Colaborarea țărilor socialiste, 8, 443–446
Combinatul chimic nr. 1, 8, 477
Combinatul chimic „Karl Marx", 8, 466–468
Combaterea chimică a buruienilor, 5, 273–274
Conferința pe țară cercuri științifice studențești, 8, 486
Cracarea gazului metan în arc, 1, 23–27
Crezoli (dozare bromometrică), 6, 343–347
Cristalografia fizică, 3, 181
Cromone și flavone, dilatatori coronarieni, 2, 69–71
Cromatografie (separare prin), 4, 188–192
Crom (dozare complexometrică), 6, 351–353
Cupru (comportare față de tioamide), 9, 527–529
Cupru (dozare gravimetrică), 6, 349–351
Cupru (pulbere, electrolitic), 9, 518–523

Descărcarea ionilor (influența asocierii), 6, 311–314
Dezvoltarea industriei chimice 1944–1959, 8, 435–441
Diaceton-sorboza (solubilitate), 2, 72
Difenilamin-albastru (trisulfonarea), 9, 530–531
Dimetilolureea, 8, 488
3-dimetilamino-propanol, 2, 79–81
Dozarea polarografică a Pb, 1, 37–44

Electrocracarea gazului metan, 1, 23–27
Electronegativitatea, radicali organici, 1, 46
Electronometria, 3, 165–167
Electrozi grafitați, 3, 138–145
Enant, 8, 451
Epoxizi (compuși macromoleculari), 7, 399–407
Ester dietilaminoetilic (al acidului benzilic, dozare), 9, 535–537
Etilena (polimerizare cu acizi metalici fără solvent), 10, 593–596
Etinilciclohexanol, 2, 76–77
Evaporator pelicular, 4, 204–210
Extract de stejar (considerații), 11,

Fabrica de mase plastice „București", 8, 478
1-fenil-3-metil-5-pirazolona (sinteza), 6, 337–339
Fenol (dozare bromometrică), 6, 343–347
Fenosolvan (dozarea apei în), 6, 343–347
Fenotiazina (medicamente), 2, 81–85
Fenol (determinare în amestec neapos), 1, 30–33
Filare poliamide, 8, 452
Flavone dilatatori coronarieni, 2, 69–71
Fluidizarea (procedee de prăjire), 4, 192–198
Fluidizarea (principii generale), 6, 314–319
Fluor (valorificare), 10, 578–582
Formiat de sodiu (pentru ac. oxalic), 3, 146–148
Formosulfatiazol (dozare), 2, 104–105
Fosfați greu solubili (accesibilitatea), 5, 281
Fosforiți (activare), 11, 621
Fracțiunea 60–85°C din benzine românești, 1, 33–37

Gaz metan (electrocracare), 1, 23–27
Gluconat de calciu (din glucoză), 2, 89–91
Glucoza (oxidare biochimică), 2, 89–91
Ghips (acid sulfuric din), 3, 158–159
Ghips (utilizare metalurgia Cu), 6, 326–329
Gh. Gheorghiu-Dej (uzinele chimico-metalurgice), 8, 476–477
Ghiap, Ghiprochim, Ghipromedprom, 8, 483
Ghiprocauciuc, 8, 460–483
Govora – uzina de sodă, 8, 456–457
Grafic calcul funcțiuni, 3, 131–133
Grafitarea electrozilor de cărbune, 3, 138–145

Heteropoliacizi (structura), 3, 168–170
Hidrocarburi policiclice cancerigene, 1, 11–17

ICECHIM (activitatea de cercetare), 8, 472
I.C.C.F. (activitatea de cercetare), 8, 473
Industria chimică în R.P. Chineză, 11, 618
Industria chimico-farmaceutică (din diverse țări), 1, 48–50; 2, 119–122
Industria chimică din R.P.R. (dezvoltarea), 4, 185–187
Industria chimică (principalele obiective), 8, 439
Îngrășăminte cu azot (fabricare C.C. „I. V. Stalin"), 5, 284
Îngrășăminte chimice – circulația producător-consumator, 4, 282–283; mecanizarea administrării, 5, 293–295; aspecte tehnico-economice, 5, 297
Îngrășăminte (noi tipuri), 5, 263–264; rezultatele aplicării, 5, 272–275
Îngrășăminte chimice (realizări în folosire), 5, 256–267; realizări la C.C. nr. 1, 5, 285
Îngrășăminte chimice, realizări în producție în R.P.R., 5, 252–256; realizări, cercetare, aplicare, 5, 249–251
Îngrășăminte chimice – uzina „Petre Poni", 8, 469–471
Îngrășăminte minerale (studiul eficienții), 5, 264–267; (rezultatele aplicării), 5, 268–271
Îngrășăminte minerale (influența asupra culturilor), 5, 272–275
Institutul de cercetări chimico-farmaceutice, 3, 172
Institutul de petrol, gaze și geologice (sesiunea octombrie 1958), 1, 47–48
Învățământul superior chimic (dezbatere publică), 11, 630
Ion sulfuric (determinare cu fotometrul cu flacără), 10, 610
IPROCHIM, 8, 481–484
Izotopi radioactivi la fabricarea superfosfatului, 10, 556–558

„Karl Marx" – Combinatul chimic, 8, 466–468

Laboratoare (organizarea pentru lucrări radioactive), 6, 358–359
Lacuri uree-ciclohexanonă-HCHO, 6, 340–342
Lampant parafinos (peroxidarea), 4, 215–218

Mase plastice (industria în R.P.R.), 7, 373–375
Mase plastice (norme de analiză), 7, 412–415
Mase plastice (prelucrare), 7, 388–393
Mase plastice (fabricarea lacurilor și vopselelor), 7, 396–398
Mase plastice – materiale anticorosive pe bază de poliesteri, aplicații medicale și chirurgicale, 12,
Mercaptotiazolin (preparare), 9, 510–511
2-mercapto-5-anilino-1,3,4-tiodiazol, 6, 349–351
Metilcloroform (stabilitate), 9, 524–526
Microfermentator tubular, 2, 99–100
Mono (alil-fenol-naftil) hidrazo-dicarbon-tioamida, 9, 527–529

Năvodari (uzinele de la), 8, 447–449
Negru de fum, tipuri indigene, 1, 3–7
Nervatil (dozare), 9, 535–536
„Nicolae Teclu" (uzinele chimice), 8, 479–480
Nitrocalcar (în sol podzolit), 5, 276–280
Noradrenalona (dozare), 2, 111–115
Nylon, 8, 451

O-difenilclortiofosfat; *O*-fenil-diclor-tiofosfat (fungicide), 6, 332–334
Oxalic (acid), 3, 146–148
Oxid de carbon (determinare fotometrică), 9, 531–534

Papaverina (dozare), 2, 107–108
Peniciline (biosinteza), 2, 92–94
Perspective în industria chimică din U.R.S.S., 3, 129–130
Pesticide indigene (eficiența), 10, 567–572
„Petre Poni" Uzina de îngrășăminte chimice, 8, 469–471
Petrochimie – perspective, 8, 439–440
Piperazina (adipat), 2, 105–106
Pirazoildindione, 8, 484
Piridoxina, 2, 74–76
Pirită (prăjire statică), 4, 199–204
Plumb – dozarea polarografică, 1, 37–44
Poliamide în R.P.R., 8, 451
Policondensați din lactame, 8, 451
Policondensați din acizi dicarbonici, 8, 451
Poliesteri (cu nucleu piridinic), 10, 607–609
Polietilena (prelucrare), 10, 596–601
Poliesteri (materiale plastice), 12,
Polietilena – polipropilena, 7, 408–412
Polimeri organici (în construcții și instalații), 12
Polimeri sintetici, aspecte tehnico-economice, 7, 416–417
Polimerizate cu rețele tridimensionale, 9, 495–500
Polimeri, noțiuni, definiții, 9, 547–549
Polistiren (poroplaste din), 7, 393–396
Poroplaste (pe bază de polistiren), 7, 393–396
Potasiu (microdozare), 4, 231–232
Prăjirea statică a piritei, 4, 199–204
Prăjire prin fluidizare, 4, 192–198
Premiul Nobel pentru fizică 1958, 1, 29
Proiectare (activitatea de), 8, 481–484
Propilena (polimerizarea din C_3), 10, 602–606
Pulbere de cupru (obținere electrolitică), 9, 518–523

Radicali organici – electronegativitatea, 1, 46
Radiații radioactive (inițierea reacțiilor de oxidare), 10, 589–593
Rășini fenol-formaldehidice, 7, 376–380
Realizări în industria chimică, 8
Recipienți de sticlă (produși în R.P.R.), 2, 115–117
Relon (fabrica de la Săvinești), 8, 451–455
Republica Democrată Germană (zece ani de existență), 10, 553–555
Revista de Chimie, (un deceniu), 12, 669
Rezistența interfacială, 9, 500–504
Rodanura de benzil, 2, 97–99

Săruri de magneziu (din dolomită), 10, 559–562
Scobutil, 2, 85–86
Scurtarea timpului de dare în funcțiune a uzinelor chimice, 8, 461
Semiconductoare (cataliza cu), 6, 354–356
Ser antipenicilinazic, 2, 101–103
Sinteza amoniacului (purificare de CO), 3, 151–153
SKB–SKS, 1, 4

Sodă — uzina „Govora", 8, 456—457
Sodă — uzinele de produse sodice nr. 1, 8, 464—466
Sodă calcinată, 1, 8—10
Solurile R.P.R. (cercetare pentru îngrăşăminte), 5, 280
Sorbita (obţinere electrochimică), 9, 537
Sorbita la sorboză, 2, 87—89
Spasmoverin, 2, 107—108
Standardizare (conferinţa naţională), 1, 54—55
Stimulatori de creştere, 5, 282—283
Strat fluidizat, transport de căldură, 1, 45
Suavitil (dozare), 9, 535—536
Substanţe tensioactive (prin peroxidarea alcanilor), 4, 214—218
Sulfaţi (determinare volumetrică), 9, 538
Sulfat de sodiu (obţinere din ghips şi sare), 10, 559—562
Sulfamide (dozare), 2, 107—108
Sulfuric (valorificarea căldurii în industria acidului), 3, 134—137
Sulfuric (din ghips), 3, 158—159
Superfosfat (din fosforite de import), 5, 286—288; (simplu şi granulat, fabricarea), 5, 288—290; (granulat la U.S.A.S.), 5, 290—292
Superfosfat (Uzina Năvodari), 8, 447—449
Superfosfat, izotopi radioactivi, 10, 553

Telur (istorie), 1, 28—29
Termofosfaţi defluoruraţi (obţinerea), 10, 572—577
Termofosfaţi magnezieni, 1, 17—23
Tetracicline (biosinteza), 2, 97—99
Tetracicline (importanţa antibiotică), 6, 357
Tetraciclina (tehnologia), 11, 647
Tetraclorura de carbon (stabilitate), 9, 524—526
Tîrnăveni (Combinatul chimic din), 8, 466—468
Turda — Uzinele chimice, 8, 474—475

Ureo-formaldehidice (solubile în apă), 9, 512—518
Uzinele chimico-metalurgice „Gh. Gheorghiu-Dej", 8, 476—477
Uzinele chimice „Nicolae Teclu", 8, 479—480
Uzinele chimice Turda, 8, 474—475
Uzina de îngrăşăminte chimice „Petre Poni", 8, 469—471
Uzinele de produse sodice nr. 1, 8, 464—466

Vitamina B_{12}, Vitamina C (dozare), 2, 109—111
Vitamina B_6 (sinteza), 2, 74—76
Vitamina C, 2, 71—73

Zirconiu, dozare cu tropeolin *O*, 11, 645

NOTE ECONOMICE ŞI INDUSTRIALE MONDIALE

R.P. Bulgaria, 4, 233, 242
R. Cehoslovacă, 1, 56; 3, 171, 178
R.P. Chineză, 1, 57, 49; 2, 120; 3, 179; 4, 242; 5, 306; 6, 365; 7, 422; 9, [illegible] 539—541
R.P. Coreeană, 1, 57
R.D. Germană, 1, 49; 2, 118; 3, 180; 5, 304—305
R.P. Polonă, 1, 56; 3, 178; 5, 306; 6, 366; 7, 423; 9, 541
R.P. Ungară, 2, 120; 3, 179; 4, 242; 6, 364; 9, 541
U.R.S.S., 1, 56; 2, 118, 119; 3, 171, 172; 4, 241; 5, 304; 6, 364; 7, 422; 9, 540; 11, 664; 12, 720.

Brevete cehoslovace

Viscozimetru de laborator, 9, 549
Depilator în emulsie, 9, 549

Brevete R.D.G.

Fabricarea răşinilor epoxidice, 1, 58
Membrane schimbătoare de ioni, 1, 58

Brevete R.P.R.

Amestec de detergenţi, 5, 296; 8, 484

Brevete R.P.U.

Acid tereftalic din toluen, 3, 177
Purificarea acidului salicilic, 4, 230
Obiecte din CPV cu interior gol, 5, 296
ZnO pur catalizator, 6, 359
Prelucrarea minereurilor şi zgurilor titanifere, 6, 359

DIN ACTIVITATEA ASIT

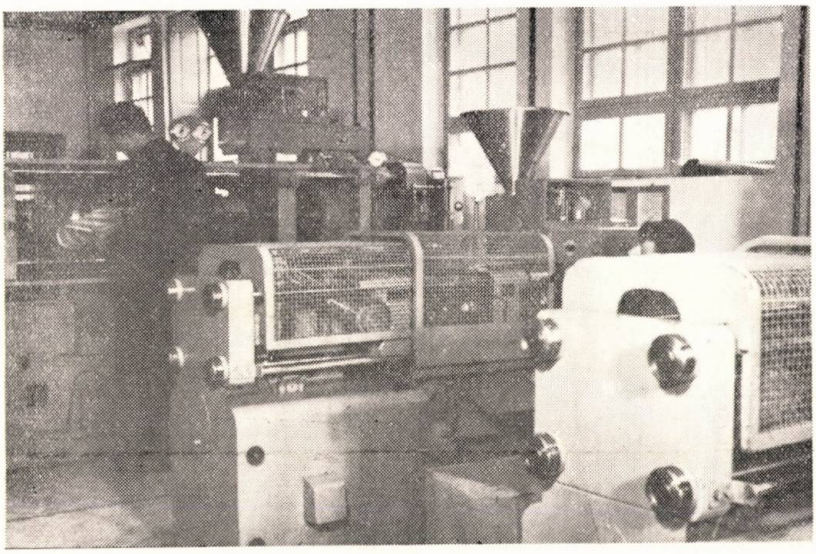
Şedinţa Consiliului Central ASIT, 2, 67—68
Fabricarea acidului sulfuric din ghips, 3, 159—159
Baia-Mare, 4, 239
Consfătuire mase plastice în construcţii, 6, 360
Consfătuire microelemente, 6, 360
Zece ani de activitate, 7, 369—372
Combinatul chimic „Karl Marx", 7, 418
Uzinele de produse sodice II, 7, 419—421
Mase plastice în construcţii, 9, 545
Sesiunea de comunicări ICECHIM, 10,

NOMOGRAME

pH-soluţie acide, 1
Determinarea NH_4Cl în NH_4Br, 2
Determinarea presiunii NH_3 în soluţie, 3
Transformarea % în greutate în % molare, 4
Densităţi soluţii NH_4NO_3, 5
Determinarea $SO_2 + SO_3$ din gaze, 6
Proprietăţi mecanice polimeri plastifiaţi, 7
Relaţie presiune temperatură-căldură de vaporizare, 9
Soluţii $(NH_4)_2SO_4$, 10

INDICI TEHNICO-ECONOMICI

DDT, 1
Difenilamina, 1
Eter etilic, 1
Etilenglicol, 1
Etilceluloza, 2
Etilenoxid, 2
Fenol, 2
Fericianuri, 3
Ferocianuri, 3
Fluorul, 3
Fluorura de aluminiu, 3
Fluorura de sodiu, 4
Criolitul, 4
Fluosilicat, 4
Fosfaţi de sodiu, 4
Fosfor, 5
Furfurol, 5
Glicerina, 5—6
Plutamatul de calciu, 12
Hexametilentetramina, 6
Hexaclorciclohexan, 6
Hidrazina, 6—7
Hidrogenul, 7—8—9
Hidrosulfitul, 9



REVISTA DE CHIMIE

ANUL X Nr. 12 Decembrie 1959

MŰSZAKI KÖNYVTÁR 1983

REVISTA DE CHIMIE A ÎMPLINIT UN DECENIU DE APARIȚIE

În acest an, Revista de Chimie în forma ei actuală, ca publicație a Ministerului Industriei Petrolului și Chimiei și a Asociației Științifice a Inginerilor și Tehnicienilor din R.P.R., Secția Chimie, a împlinit un deceniu de existență.

Constituirea Asociației Științifice a Inginerilor și Tehnicienilor din R.P.R. și prima consfătuire a Secției de Chimie a Asociației, ținută la Cluj în zilele de 20—21 noiembrie 1949 au luat în discuție și presa tehnică și ca urmare, în ianuarie-februarie 1950, a apărut primul număr al „Revistei de Chimie", înlocuind publicația „Chimie", care apărea din 1947.

În răstimpul acestor zece ani, revista noastră a înregistrat un mers ascendent, care o situează printre cele mai bune reviste tehnice din țară, bucurîndu-se deopotrivă de bunele aprecieri ale cititorilor din țară și străinătate.

Pentru tehnicianul sau inginerul din industria chimică, Revista de Chimie a devenit un îndreptar profesional, care îl ține în curent cu problemele de actualitate ale chimiei, cu sarcinile care îi stau în față și realizările deosebite ale industriei chimice din țară și din lagărul socialist.

Chezășia prețuirii Revistei de Chimie peste hotare este dată de semnalarea regulată a articolelor apărute în abstrageri, recenzarea unor articole și uneori chiar reproducerea lor integrală în revistele lor de specialitate din U.R.S.S., din țările de democrație populară, din Franța, Anglia etc.

Orientîndu-se după principiul unității dintre teorie și practică, Revista de Chimie face cunoscute fundamentările teoretice și problemele speciale ce se pun în legătură cu cele mai noi cuceriri ale practicii tehnologiei chimice sovietice și mondiale.

În acești zece ani, Revista de Chimie a căutat să înregistreze toate sarcinile puse industriei chimice la noi în țară pe drumul construirii socialismului și să oglindească toate succesele repurtate în domeniul chimiei, în legătură cu industrializarea țării.

Problemele ridicate de electrificarea țării, de intensificarea producției agricole, de opera sanitară, întreprinsă de partid și guvern, de ridicarea nivelului de trai prin îmbogățirea sortimentelor de bunuri de consum popular, de mărețele sarcini trasate de congresele P.M.R. și de hotărîrile date de guvern în cele două cincinale și pentru dezvoltarea industriei chimice în perspectivă, au găsit ecou puternic în coloanele revistei noastre, unde au fost dezbătute, aducîndu-se un aport prețios realizării lor.

Revista de Chimie a fost prezentă în toate etapele măreților înfăptuiri din anii puterii populare, aducînd contribuția sa de purtător de cuvînt al tehnicienilor și inginerilor din industria chimică. Astfel, cînd în noiembrie 1955 a fost înfăptuită sarcina primului plan cincinal, stabilit de plenarea C.C. al P.M.R. în decembrie 1950, Revista de Chimie avea cinci ani de existență fructuoasă prin publicarea materialului care a ținut cît mai strînsă legătura între știință și producție, între cercetarea științifică și punerea în practică a tehnicii avansate. În modul acesta, Revista de Chimie a sprijinit progresul neîncetat al științei și a adus aportul său efectiv la construirea socialismului în țara noastră.

În paginile revistei s-au tratat în decursul celor zece ani de apariție o serie întreagă de domenii. Conducerea Ministerului Industriei Petrolului și Chimiei a transmis prin revistă maselor de tehnicieni și ingineri îndrumări și constatări critice, dîndu-i rolul de monitor pentru difuzarea directivelor; cercurile ASIT au analizat realizările și experiența lor și au trimis articole tehnice elaborate de membrii cercurilor respective.

O mare atenție s-a dat problemelor legate de lărgirea bazei de materii prime cu noi bogății materiale identificate și pentru care s-au pus la punct procedee tehnologice de valorificare.

Așa, de exemplu, s-au expus procedee de valorificare a serpentinelor indigene pentru fabricarea oxidului de magneziu și a pămînturilor decolorante cu recuperarea nichelului; valorificarea ghipsului și anhidritului la fabricarea acidului sulfuric; valorificarea bauxitelor bihorene pentru alumină și aluminiu metalic; valorificarea complexă a nisipurilor aluvionare din rîurile care spală masive vulcanice, în vederea recuperării titanului și a fabricării compușilor săi utili industriei; s-a discutat fabricarea refractarelor aluminoase din resurse indigene; procedee de valorificare a piritelor sărace și a cenușilor de pirite cuprifere.

În domeniul tehnologiei organice, afară de problemele chimizării gazului metan, mai ales pe linia acetilenei și cele ale chimizării petrolului, situînd aceste două materii prime — metanul și țițeiul — la baza dezvoltării unei industrii puternice de sinteză organică, au mai fost luate în considerare o serie de produse vegetale, în frunte cu stuful pentru fabricația furfurolului și derivatelor, valorificare chimică a cărbunilor de pămînt de la schimbători de ioni pînă la chimizarea subproduselor noii cocserii intrate în funcțiune.

Un loc important în aceste valorificări l-au avut studiile și cercetările privind domeniul maselor plastice și al fibrelor sintetice. Unele dintre articolele publicate în revista noastră, din acest domeniu, au avut un puternic ecou, suscitînd discuții în revistele similare din străinătate. Importanța crescîndă a maselor plastice a condus la publicarea a două numere speciale al revistei, tratînd în mod deosebit aceste probleme de mare actualitate (7/1959 și 12/1959).

Revista de Chimie s-a manifestat ca un stegar al tehnicii noi prin stadiul avansat al soluțiilor tehnice propuse și nivelul științific al prezentării.

Sprijinul industriei chimice în obținerea unei producții agricole intensive a fost oglindit în numeroasele articole privind îngrășămintele minerale și substanțele active pentru lupta contra dăunătorilor agricoli, domenii în care cercetarea a obținut succese remarcabile în acești ani, ca și realizările industriale de altfel.

Un număr special (nr. 5/1959) a fost publicat cu materialul dezbătut la consfătuirea pe țară organizată de A.S.I.T. în ianuarie 1959 în Orașul Stalin, avînd ca temă „Realizări în cercetarea, fabricarea și utilizarea îngrășămintelor chimice în R.P.R.".

O largă răspîndire în coloanele revistei au avut-o noile procedee tehnologice realizate în țară și în străinătate pentru a îndruma prin similitudine la soluții tehnice de ameliorare a fabricațiilor existente și pentru a orienta cercetările pe făgașul tehnicii celei mai avansate. Avîntul nestăvilit al dezvoltării industriei noastre chimice în cei 15 ani de la eliberare este prezentat de către unii conducători din aparatul de stat și din industrie în nr. 8/1959 al revistei noastre.

Revista de Chimie a acordat și o deosebită importanță articolelor de prezentare a industriei chimice ca producătoare de bunuri de larg consum.

Sprijinul dat operei întreprinse de partid și guvern pentru sănătatea poporului s-a oglindit și în coloanele revistei încă de la primul număr de acum un deceniu, care se deschide cu articolul acad. prof. C. D. Nenițescu privind medicamentele de sinteză, pînă la numărul special din acest an (2/1959) dedicat sesiunii de comunicări a Institutului de Cercetări Chimico-Farmaceutice a M.I.P.C.

Problemele de protecția muncii au fost prezente destul de des în coloanele revistei, prin articole privind atît tehnologia clasică, cît și instalații folosind izotopi radioactivi.

Cercetarea în diversele ei trepte a constituit o altă preocupare pentru Revista de Chimie; în coloanele ei s-au discutat probleme legate de organizarea și funcționarea laboratoarelor uzinale, scopul și roadele cercetării, rolul stațiilor pilot în cercetare și considerații asupra economicității muncii de cercetare.

Cîteva dintre problemele de proiectare au fost de asemenea dezbătute atît sub aspect tehnologic, cît și organizatoric.

Combaterea coroziunii, care aduce pagube însemnate economiei naționale, a fost prezentată în numeroase articole descriind mijloacele de protecție antiacidă cu diverse învelișuri rezistente la acizi, cum și o serie de inhibitori de coroziune și materiale de construcții pe bază de grafit impregnat. S-au arătat cele mai importante realizări ale întreprinderii „Anticorosivul" în acest domeniu.

În cursul anilor, Revista de Chimie și-a îmbunătățit treptat profilul și prezentarea grafică urmînd îndrumările date de către Consiliul Central ASIT și doleanțele exprimate în consfătuirile cu cititorii.

Spațiul grafic a fost repartizat cam o treime problemelor științifice originale sau de contribuție, cu interpretări sau aplicații practice, o treime a fost rezervată tehnologiei chimice și ultima treime a acoperit rubricile permanente de documentare, note economice, recenzii, activitate ASIT, editoriale, cronică etc.

Structura la care a ajuns revista în 1958, excluzînd numerele speciale dedicate fie sesiunilor de comunicări IGEGHIM, sau ICFF, sau chimiștilor analiști ASIT, fie problemelor de îngrășăminte, mase plastice, etc., oglindește măsura în care aceste îndrumări au fost realizate, în analiza de mai jos asupra numerelor obișnuite, unde repartiția procentuală se referă la spațiul grafic: editoriale 6%, din care 2,3% reprezintă comemorări de oameni de știință, tehnica nouă 71% care înglobează articole științifice (10,9%); tehnologie chimică 35,2%, din care anorganică 14,8% și organică 20,4%; laborator (chimie analitică) 11,9%; probleme de proiectare 1,7%; inovații și brevete 0,4% și documentare 10,9%; studiile tehnico-economice ocupă 4,3%, la care se adaugă ca documentare notele economice cu 5,1% și indicii tehnico-economici cu 3,5%. Protecția muncii nu ocupă decît 1,2%, iar diverse note 0,6%. Cronica diverselor evenimente din industria chimică 2,7%, iar recenziile 1,7%. Discuțiile ocupînd doar 0,6% arată o combativitate redusă.

Activitatea ASIT este prezentată în aproape toate numerele cu 3,3%, fără să socotim că întreg numărul 6/58 este o manifestare ASIT, conținînd referatele de la Conferința pe țară ASIT a chimiștilor analiști.

Articole scrise de colaboratorii din învățămîntul superior ocupă aproape jumătate din spațiul grafic, ceea ce este semnificativ pentru colaborarea dintre oamenii de știință și industrie, dar arată totodată că autorii din producție, cărora li se adresează în special revista noastră, nu au fost antrenați în suficientă măsură să împărtășească din experiența cîștigată sau să înfățișeze realizările și să ridice problemele tehnice care-i frămîntă la locul de muncă respectiv.

Este îmbucurătoare constatarea că majoritatea autorilor fac parte din cadrele tinere.

Revista de Chimie și-a îndeplinit în mare parte sarcinile trasate de Congresul ASIT pentru revistele tehnice (27—30 mai 1951) de a fi „un instrument eficace în mîinile inginerilor și tehnicienilor pentru rezolvarea practică a problemelor tehnico-științifice din întreprinderi și să contribuie la ridicarea nivelului lor profesional și ideologic și să valorifice creațiile inginerilor și tehnicienilor noștri".

Scrisori sosite la redacție confirmă acest rol activ al revistei noastre în ameliorarea proceselor tehnologice, obținerea unor indici tehnico-economici superiori, o producție sporită prin mai buna folosire a utilajelor, îmbunătățirea calității produselor finite și scăderea prețului de cost prin aplicarea unor îndrumări extrase din materialul publicat în revistă și asimilarea lui la specificul locului de muncă respectiv.

În dorința de a apropia pentru consultarea Revistei de Chimie și pe tehnicienii cu școli medii, laboranți și operatori, cu scopul de a le ridica nivelul științific, s-a elaborat experimental „Suplimentul" Revistei de Chimie, o broșură cu material tehnico-științific cît mai variat și folositor celor ce muncesc în producția chimică. Acest supliment a apărut în cursul anului trecut în 6 numere.

Revista de Chimie a căutat să popularizeze o serie de realizări însemnate ale științei și tehnicii românești în domeniul chimiei, cum și opera deținătorilor marelui titlu de laureat al Premiului de Stat.

De asemenea, prin Revista de Chimie s-au făcut mai conoscuți înaintașii de seamă din trecutul chimiei românești: N. Teclu, P. Poni, C. Istrati, L. Edeleanu, Gh. Spacu și alți mulți oameni de știință sovietici, ca: Semenov, Arbuzov, Cerenkov, Tamm, Frank, Porai-Coșit etc., cum și constribuțiile științei sovietice în domeniul chimiei, electrochimiei, industriei aluminiului, a coloranților, a maselor plastice, în chimia acetilenei și a sintezei organice, în general.

Printre colaboratorii revistei noastre se numără oameni de știință proeminenți, ca acad. prof. Costin D. Nenițescu, acad. prof. Raluca Ripan și mulți alți profesori din învățămîntul superior, cum și vîrfuri din producție și laureați ai Premiului de stat.

Comitetul de redacție s-a preocupat ca Revista de Chimie să fie prezentă și în alte probleme ale actualității. Astfel a sprijinit în permanență lupta pentru pace publicînd apelurile vibrante ale congreselor mondiale pentru

pace, acele ale confederației mondiale ale oamenilor de știință, cum și ale unor venerabili luptători pentru cauza păcii, ca Frederic Joliot Curie, C. F. Powell și Linus Pauling.

Așa după cum plenara C.C. al P.M.R. din 26—28 noiembrie 1958 a scos în evidență rolul hotărîtor al industriei chimice în industria noastră națională, sarcina Revistei de Chimie în pregătirea drumurilor noi care se deschid industriei chimice în perspectivă a fost îndeplinită în acești zece ani de existență. Ea continuă această sarcină prin prezentarea a numeroase articole privind chimizarea produselor petrolifere și a gazului metan, fabricarea monomerilor și polimerilor în legătură cu industria maselor plastice și fibrelor sintetice, prin probleme legate de fabricarea cauciucului sintetic, detergenți, coloranți și medicamente noi etc., apoi în domeniul anorganic, prin probleme privind bazele de materii prime și tehnologia metalelor rare și a compușilor respectivi din resurse indigene, hidrometalurgia în metalurgie neferoasă, noi produse electrochimice, îngrășăminte minerale complexe etc.

În acest mod s-a dovedit din nou cum Partidul Muncitoresc Romîn și statul democrat popular se îngrijesc de crearea celor mai favorabile condiții pentru dezvoltarea activității științifice și tehnice, pentru care s-a întărit puternic baza tehnico-materială a cercetărilor în domeniul chimiei.

Cele peste 6 000 pagini ale Revistei de Chimie apărute pînă în prezent sînt o adevărată enciclopedie a problemelor puse de dezvoltarea industriei chimice în țara noastră.

După acum s-a arătat în repetate rînduri de către Consiliul Central ASIT, revistele tehnice „nu trebuie numai să informeze, ci și să îndrumeze și să lupte pentru înlăturarea practicilor învechite și a soluțiilor tehnice necorespunzătoare".

Industria chimică este menită să devină într-un timp scurt una dintre ramurile conducătoare ale economiei naționale și realizările ei tot mai multe și mai mărețe trebuie să-și găsească ecoul cuvenit în Revista de Chimie, indicînd totodată căile noi de valorificare chimică a bogățiilor naturale ale țării.

De aceea fraza de încheiere a „Cuvîntului înainte" din primul număr al Revistei de Chimie din ianuarie 1950 își păstrează în totul actualitatea în numărul din decembrie 1959, adică după un deceniu:

„Printr-o chimizare cît mai intensă a diferitelor procese industriale, prin aplicarea metodelor chimice de prelucrare a materiei prime, atît în industria chimică, cît și într-o serie întreagă de alte industrii, se va grăbi înfăptuirea socialismului în țara noastră".

FABRICAREA CLORURII DE POLIVINIL

Ing. I. Mureșan

Deși este una din primele mase plastice cunoscute și fabricate, clorura de polivinil este și astăzi una din cele mai importante.

Punerea la punct a procesului de polimerizare în suspensie a dat un nou impuls fabricării clorurii de polivinil, înlocuind tot mai mult polimerizarea în emulsie și obținînd astfel polimeri de calitate mai bună, printr-un procedeu mai productiv și mai ușor de condus din punct de vedere tehnologic.

Deși se cunosc mai multe procedee de fabricare a monomerului, în industrie se utilizează aproape exclusiv procedeul care pornește de la acetilenă și acid clorhidric. Procedeul capătă tot mai multă importanță prin perfecționarea metodelor de fabricație a acetilenei din gaz natural, aceasta fiind o materie primă ieftină, avînd avantajul de a se putea obține concomitent și alte hidrocarburi — în special etilenă — care la rîndul lor constituie surse pentru fabricarea altor mase plastice. În afară de aceasta, în timp ce chimizarea gazului natural în scopul obținerii acetilenei (și etilenei) este o industrie de sine stătătoare, industria carbidului se bazează pe alte industrii, ca industria varului și a cocsului sau a mangalului, a căror dezvoltare trebuie să preceadă pe cea a industriei de carbid.

Obținerea clorurii de vinil și a clorurii de polivinil

După cum s-a arătat mai sus, industrial clorura de vinil se obține aproape exclusiv prin adiția acidului clorhidric la acetilenă, după reacția:

$$C_2H_2 + HCl \longrightarrow CH_2 = CHCl + 42 \text{ kcal}$$

În principiu, reacția are loc în fază gazoasă, utilizînd un catalizator de contact, la temperaturi între 100 și 200°C. Procedeul este ușor de condus și dă un monomer de mare puritate.

Al doilea procedeu industrial se bazează pe eliminarea acidului clorhidric din dicloretan, la temperaturi variind între 300 și 600°C, în prezență de catalizatori de contact, după reacția:

$$CH_2Cl - CH_2Cl \longrightarrow CH_2 = CHCl + HCl$$

Procedeul poate fi folosit numai acolo unde se dispune de cantități mari de etilenă ce se pot clorura. Datorită faptului că o dată cu clorura de vinil se obține ca produs secundar și acid clorhidric, procedeul are avantajul că poate fi cuplat cu primul procedeu arătat mai sus. Totuși, datorită greutăților mari de realizare, procedeul este mai puțin utilizat.

Polimerul se obține în mediu apos, fie ca suspensie, fie ca emulsie, reacția avînd loc în prezența catalizatorilor, după o prealabilă trecere a monomerului în stare de emulsie, sub influența diferiților agenți emulgatori. Structura polimerului este:

$$-CH_2-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}-\left[CH_2-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}\right]_x CH_2-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}-$$

Gradul de polimerizare variază în mod obișnuit între 300 și 2 500.

După procedeul care pornește de la acetilenă și acid clorhidric, principalele faze de fabricație sînt:

generarea și purificarea acetilenei;
sinteza și purificarea acidului clorhidric;

obținerea azotului necesar ca auxiliar;
sinteza monomerului;
rectificarea monomerului;
polimerizarea;
uscarea și condiționarea polimerului.

Vom trata mai detaliat toate fazele tehnologice, referindu-ne la schema din fig. 1.

Acetilena se obține mai ales din carbid, în generatoare de tip mai umed sau uscat. Se utilizează aproape exclusiv carbid mărunt, ce poate fi mai ușor introdus în generator și care se descompune cu viteză mai mare. Generatoarele de tip umed ridică problema grea a îndepărtării și utilizării șlamului rezultat din descompunerea carbidului, format dintr-o suspensie de hidroxid de calciu și care nu poate fi utilizat pînă în prezent decît în cantități neînsemnate. El se depozitează în bataluri mari ce se abandonează după umplere sau, în unele țări, se lasă să se scurgă în rîuri.

Indiferent de procedeul adoptat, acetilena obținută este impură și necesită o operație de purificare și uscare. Gazul brut conține 96—98% volume acetilenă și 2—3,5% volume azot și, în funcție de calitatea carbidului, mai conține cantități variabile de alte impurități. În medie, acetilena brută conține:

amoniac	0,008—0,020	% volume;
hidrogen fosforat	0,040—0,075	% volume;
hidrogen sulfurat	0,002—0,015	% volume;
hidrogen silicat	0,010—0,060	% volume;
hidrogen arseniat	0,002—0,003	% volume;
oxid de carbon	0,01 —0,02	% volume;
hidrogen	0,06 —0,08	% volume;
oxigen	0,02 —0,03	% volume.

Conținutul de hidrogen sulfurat și amoniac este mai redus la generatoarele de tip umed, din cauza solubilității lor în apă. Din punct de vedere al sintezei clorurii de vinil, cele mai

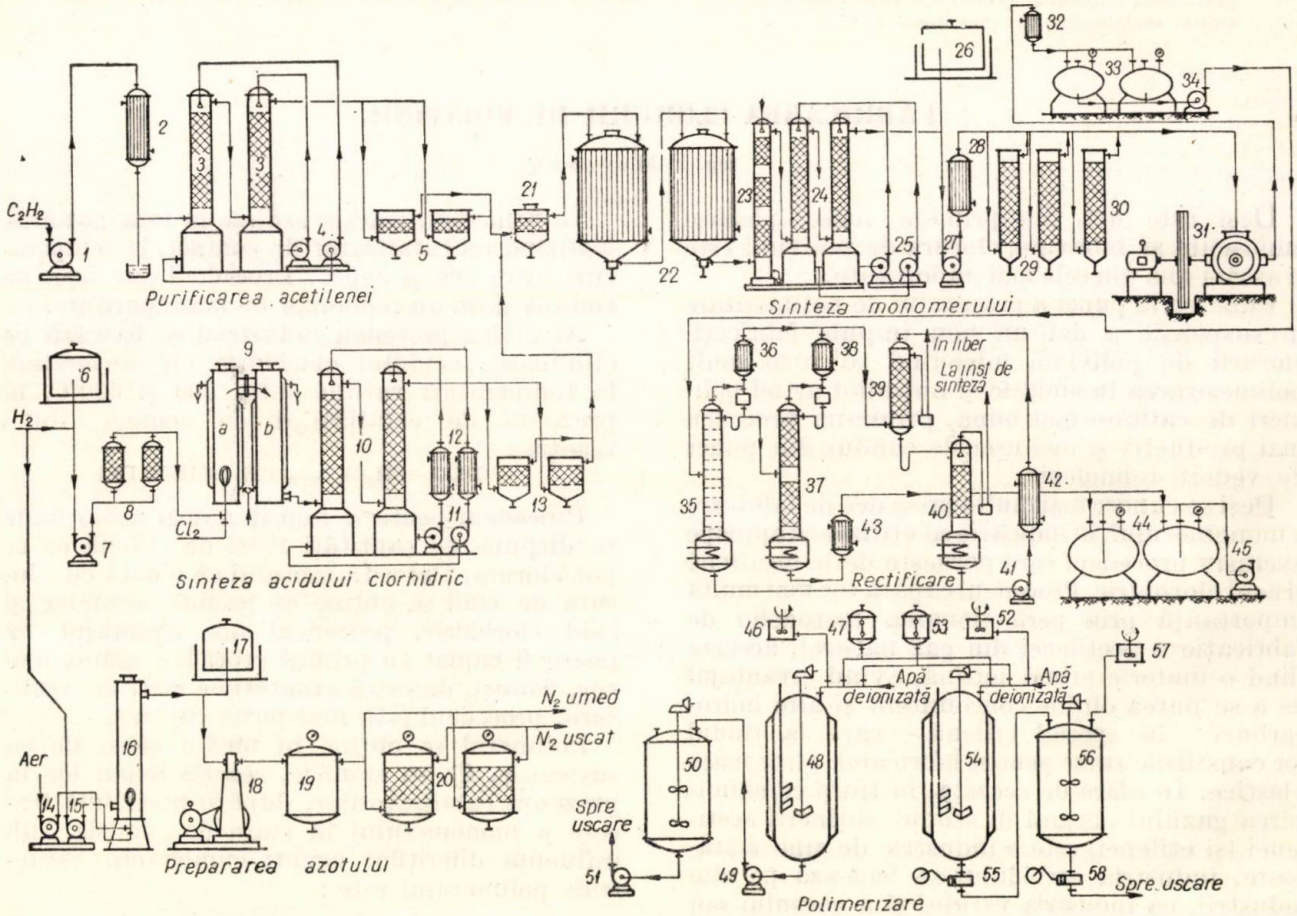


Fig. 1. Schema tehnologică de fabricare a monomerului.

Generatoarele de tip uscat au avantajul de a elimina hidroxidul de calciu în formă solidă, ca pulbere fină, dar acesta nu poate fi nici el utilizat decît în mică măsură, de exemplu la neutralizarea solurilor acide; în schimb, procedeul este mai greu de condus și mai periculos, ceea ce face să dispară avantajul volumului mai redus de reziduuri.

dăunătoare impurități sînt amoniacul și hidrogenul fosforat, care trebuie complet eliminate. Amoniacul dă cu acidul clorhidric utilizat la sinteză clorură de amoniu ce se depune pe masa catalitică, astupîndu-i porii și făcînd-o inactivă, iar hidrogenul fosforat este o otravă puternică pentru catalizatori, ce poate anula activitatea acestuia în cîteva zile.

Purificarea acetilenei se face cu acid sulfuric, în două etape, prima cu acid de 70—80 %, a doua cu acid de 80—85%. Prin aceasta, amoniacul este legat ca sulfat de amoniu, iar hidrogenul fosforat este dizolvat. Acidul mai concentrat ca 85% sau mai diluat ca 70% nu dizolvă bine hidrogenul fosforat și purificarea este insuficientă. Concomitent cu aceasta, o parte din hidrogenul sulfurat este oxidat, iar apa este reținută în întregime (umiditate la 20°C, maximum 0,5 g/m³).

În final, acetilena purificată și uscată este trecută peste cărbune activ, care reține compușii organici ai fosforului și ai sulfului, precum și urmele de acid sulfuric antrenat.

Acetilena se introduce în instalație cu ajutorul suflantei (*1*) la presiunea de 5—6 m C.A., este răcită aproape de 0° în răcitorul (*2*) pentru a elimina o parte din umiditate, intră apoi în turnurile de uscare (*3*) în care se recirculă acidul sulfuric cu ajutorul pompelor (*4*) și trece în continuare în filtrele cu cărbune activ (*5*), de unde este dusă în instalația de sinteză a monomerului.

Sinteza și purificarea acidului clorhidric se face după procedeul clasic cunoscut, din hidrogen și clor, după reacția :

$$Cl_2 + H_2 \longrightarrow 2HCl + 44 \text{ kcal}$$

Hidrogenul electrolitic umed este luat din gazometrul (*6*) și pompat în instalație cu suflanta (*7*), la o presiune de 5—6 m C.A. Uscarea lui se face într-unul din cele două uscătoare (*8*) cu silicagel, care lucrează alternativ. Regenerarea silicagelului se face periodic cu hidrogen cald, luat chiar din circuit cu ajutorul unui ventilator și trecut printr-un încălzitor cu abur (nefigurate în schemă). Umiditatea reziduală a hidrogenului este sub 0,5 g/m³.

Clorul utilizat poate fi clor lichid sau clor electrolitic uscat, cu concentrație de minimum 96%.

Hidrogenul și clorul intră în arzătorul sobei de sinteză (*9*) compusă dintr-o cameră de combustie (*a*) și răcitorul (*b*). Soba este metalică, necăptușită în interior și răcită în exterior cu o manta de apă. Gazele ce ies din sobă nu trebuie să aibă o temperatură sub 120—130°C, pentru a evita condensarea vaporilor de apă ce se mai găsesc în acidul format și care provin fie din umiditatea reziduală a gazelor ce intră la sinteză, fie în urma formării de apă din oxigenul ce impurifică atît clorul cît și hidrogenul, fie, în fine, ca urmare a reacției :

$$CO_2 + H_2 \longrightarrow CO + H_2O,$$

bioxidul de carbon fiind o impuritate curentă a clorului electrolitic. Soba este răcită în circuit închis cu apă distilată, de circa 70°C, un al doilea circuit de apă industrială asigurînd o temperatură potrivită apei de răcire din mantaua sobei.

Acidul clorhidric gazos este uscat apoi în cele două turnuri cu acid sulfuric (*10*), circulația acidului făcîndu-se cu ajutorul pompelor (*11*). Răcitoarele (*12*) asigură eliminarea căldurii aduse de gazele venite de la soba de sinteză. În continuare, acidul clorhidric este trecut prin filtrele cu cărbune activ (*13*) ce reține acidul sulfuric antrenat și eventualele urme de clor liber datorite unei amestecări insuficiente a gazelor în arzătorul sobei.

Compoziția medie a gazelor, în ipoteza că se lucrează cu clor obținut prin evaporarea clorului lichid, este :

acid clorhidric	97,7 — 97,8 % volume;
hidrogen	1,75 — 1,90 % volume;
azot	0,30 — 0,10 % volume;
oxid de carbon	0,25 — 0,10 % volume.

De remarcat că arderea clorului se face într-un exces de hidrogen. Acidul clorhidric uscat este trimis apoi la sinteza monomerului.

Instalația auxiliară pentru obținerea azotului. Un auxiliar indispensabil la fabricarea clorurii de polivinil este azotul ce servește ca gaz inert de spălare, pentru :

— utilajele și conductele stației de acetilenă, în scopul evitării aprinderilor, respectiv a stingerii gazului aprins ;

— instalația de acid clorhidric și sinteză a monomerului, pentru spălarea și pentru stingerea acetilenei aprinse în vasul de amestec a acidului clorhidric și acetilenei ;

— autoclavele de polimerizare pentru înlocuirea aerului care datorită oxigenului este un inhibitor al reacției.

Cel mai accesibil mijloc de obținere a azotului în cazul unei instalații de clorură de polivinil este arderea cantitativă cu aer a hidrogenului produs concomitent cu clorul în instalația de electroliză.

Aerul și hidrogenul sînt trimise cu suflantele (*14*) și (*15*) la soba de combustie (*16*), unde ard într-un mic exces de hidrogen. Azotul obținut, cu puritate 95—97,5% volume și care mai conține 0,5—0,2% volume oxigen și 3,4—3,0% volume hidrogen, este condus în gazometrul (*17*) de unde este aspirat de compresorul (*18*), comprimat la circa 14 at și trimis la rezervorul tampon (*19*) de unde se trimite, după o reducere potrivită a presiunii, în stare umedă, la stația de acetilenă, sau cu presiunea inițială la uscătoarele cu sodă caustică bucăți (*20*) și de aici, în celelalte instalații. Prin uscare cu NaOH la 14 at, conținutul de umiditate scade la circa 2 g/m³, ceea ce revine la mai puțin de 0,1 g/m³ după destindere la 0,5 at presiune cu care se utilizează în instalație.

Sinteza monomerului se realizează prin adiția acidului clorhidric la acetilenă, în raport teoretic de 1/1. În realitate, se lucrează cu un exces de acid clorhidric de 3—5%, pentru a transforma pe cît posibil cantitativ acetilena.

Amestecarea se face într-un recipient umplut cu inele Raschig (*21*), după care, gazele trec la reactoarele (*22*). Acestea sînt aparate de tipul schimbătoarelor de căldură cu țevi, în care se așază catalizatorul format din pastile de cărbune activ impregnat cu clorură mercurică circa 10% în greutate și uscat. Căldura de reacție este eliminată cu ajutorul apei, regimul de temperatură în manta fiind de circa 90°C. Ca și în cazul răcirii sobelor de sinteză a acidului clorhidric, pentru a evita depunerea pietrei între țevi, se utilizează apă distilată, schimbul de căldură cu exteriorul făcîndu-se într-un al doilea circuit de răcire, alimentat cu apă industrială.

Reacția are loc la circa 150°C. O solicitare exagerată a reactorului are ca rezultat o epuizare prematură a catalizatorului. Cu o masă catalitică proaspătă, reacția are loc la partea superioară a țevilor (gazele circulă de sus în jos); pe măsură ce catalizatorul își pierde activitatea, zona de reacție coboară alungindu-se și, după un timp, gazele ies din zona de reacție fără transformarea totală a acetilenei. Cînd randamentul conversiei a scăzut la 90–95%, se cuplează în serie un al doilea reactor, ce completează randamentul de transformare. În modul acesta, utilizarea catalizatorului este mai bună și viața lui poate fi prelungită la 1–3 ani, condiționat de puritatea gazelor, de temperatura catalizatorului, de uniformitatea încărcării și de calitatea catalizatorului.

Masa catalitică uzată nu este recuperabilă.

Înainte de punerea în funcțiune a unui reactor proaspăt umplut cu masă catalitică, aceasta trebuie perfect uscată, pentru a evita corodarea țevilor reactorului la trecerea amestecului de acetilenă și acid clorhidric, ultimul fiind corosiv în prezența apei. În acest scop, se trece prin reactor în timp mai îndelungat (pînă la 14 zile) un curent de azot cald, care elimină aproape totalitatea apei din catalizator, apoi acid clorhidric cald, care elimină și ultimele resturi de apă; numai după aceasta se dă reactorul în funcțiune.

Gazele reacționate care conțin un exces de acid clorhidric sînt spălate cu apă în turnul (*23*), apoi cu o soluție de NaOH 10% în turnurile (*24*), în vederea eliminării complete a aciditătii. Circulația leșiei se face cu pompele (*25*). Monomerul este stocat apoi în gazometrul (*26*); compoziția lui este aproximativ următoarea:

clorură de vinil	94–96 %	volume;
azot	4– 2 %	volume;
hidrogen	1,8–1,9 %	volume;
alte gaze inerte	0,2–0,1 %	volume.

Din gazometru, monomerul este luat cu suflanta (*27*), împins în răcitorul (*28*) unde condensează o parte din umiditate și apoi trecut prin turnurile de uscare (*29*) și (*30*) umplute cu NaOH, respectiv KOH solid. După uscare, monomerul mai conține maximum 0,5 g/m³ apă.

În faza următoare, gazul este comprimat la 6 at cu compresorul (*31*) și lichefiat în răcitorul (*32*), după care monomerul brut este stocat sub presiune de azot în rezervoarele (*33*).

Rectificarea. Din rezervoarele (*33*), monomerul este luat cu pompa (*34*) și trimis în coloana de rectificare (*35*) cu talere, ce lucrează de asemenea la 6 at, unde prin rectificare se separă de impuritățile ce conține (circa 0,5 %), printre care mai important este dicloretanul 1,1 format prin reacția $C_2H_2 + 2\ HCl \rightarrow CHCl_2-CH_3$ și care se acumulează în blazul coloanei.

Monomerul ce distilă la vîrful coloanei este condensat în condensatorul (*36*), de unde trece mai departe la coloana de degazare (*37*) umplută cu inele Raschig, ce lucrează la 4 at, unde se elimină gazele dizolvate care mai conțin încă puțină acetilenă. Acestea trec în răcitorul (*38*) și apoi la recuperare în coloana (*39*), umplută de asemenea cu inele, unde sînt dizolvate prin stropire cu dicloretan ce vine ca reziduu de la blazul coloanei de rectificare (*35*), prin pompare cu pompa (*41*) și răcire în schimbătorul de căldură (*42*). Desorbția gazelor formate din monomer și acetilenă se face în coloana cu umplutură (*40*), ce primește lichidul de la fundul coloanei (*39*). Gazele astfel recuperate sînt retrimise la sinteză, iar dicloretanul reintră în coloana (*39*).

Monomerul pur din blazul coloanei de degazare (*37*) este răcit în (*43*) și trimis la stocare în rezervoarele (*44*). Pompa (*45*) servește pentru trimiterea produsului pur la polimerizare.

Rectificarea monomerului este o operație importantă, deoarece calitatea și reproductibilitatea polimerilor este condiționată de puritatea monomerului utilizat. În unele instalații, rectificarea și degazarea se fac la presiune atmosferică, prin răcire la temperaturi joase, dar instalațiile frigorifere respective sînt mai greu de exploatat, astfel că procedeul nu prezintă niciun avantaj. Instalațiile construite în ultimul timp utilizează procedeul descris mai sus, deoarece cantitățile mici de acetilenă dizolvată în monomer nu prezintă nici un pericol la presiunea la care are loc rectificarea și degazarea.

Cu acestea se încheie prima parte a procesului tehnologic, sinteza monomerului, care este un proces bine definit din punct de vedere fizic și chimic, putînd fi condus și controlat cu certitudine, spre deosebire de faza următoare, polimerizarea, care deși necesită o aparatură mult mai simplă, comportă însă — în stadiul actual al cunoștințelor — o mai mare parte de empirism.

Polimerizarea

Produsele obținute prin polimerizarea clorurii de vinil pot fi calitativ foarte diferite, după condițiile de lucru și ele nu pot fi complet definite nici analitic și nici fizic. Polimerizarea este un fenomen foarte complex ce depinde de mulți

factori : modul de lucru, temperatură, concentrații, prezența urmelor de metale, gaze inerte etc. Chiar materialele auxiliare, ca emulgatori, substanțe tampon, catalizatori, stabilizatori, influențează mult asupra calității produsului, proprietățile lui fiind în funcție de constituția internă a moleculei, de gradul de polimerizare și de repartiția seriilor omoloage, de grupele terminale, de aspectul exterior, granulație, substanțe însoțitoare etc. Toți acești factori determină proprietățile polimerului în privința comportării lui de prelucrare și a utilizării lui.

Industrial, se utilizează aproape exclusiv polimerizarea în emulsie sau în suspensie. Polimerizarea în bloc are dezavantajul de a nu permite îndepărtarea căldurii de reacție și a da produse neuniforme, iar polimerizarea în soluție dă numai polimeri inferiori și neunitari.

Polimerizarea în suspensie. Monomerul se polimerizează în fază apoasă, cu adaosuri de coloizi protectori, de natură anorganică sau organică, sub acțiunea catalizatorilor solubili în monomer, la temperaturi cuprinse între 40 și 70°C, sub agitare puternică. Polimerul se obține sub formă de granule mici, cu diametrul de 20—200 μ, este ușor filtrabil și se usucă cu ușurință la circa 60°C.

Pentru emulgarea monomerului în apă se utilizează substanțe neionogene, cu proprietăți de emulgator și de coloid protector, ca eteri celulozici, gelatină, acetați polivinilici parțial saponificați etc.

Natura catalizatorului utilizat influențează puternic asupra calităților polimerului, acțiunea lui manifestîndu-se mai ales la grupele terminale. Catalizatorii solubili în clorură de vinil dau produsele cu cele mai bune calități fizice, în special electrice. Cei mai utilizați catalizatori sînt peroxidul de benzoil și produșii lui de substituție, peroxidul de lauroil, azoizobutironitrilul etc.

Datorită conținutului foarte redus de substanțe străine, polimerii obținuți în suspensie au o transparență remarcabilă, o stabilitate termică bună și o puritate foarte mare.

Gradul de polimerizare, exprimat ca viscozitate specifică, respectiv valoare k, este funcție în primul rînd de temperatura de lucru și de concentrația catalizatorului.

Concentrația polimerului în fază apoasă este de 25—35%. În timpul lucrului viteza de reacție crește la temperatură constantă, atingînd maximul cînd aproximativ 75% din monomer a trecut în formă de polimer. În timpul reacției, temperatura trebuie controlată precis ; se lucrează fie la temperatură constantă tot timpul cît durează polimerizarea, fie la temperaturi descrescînde, pornind însă inițial de la temperaturi mai ridicate.

Oxigenul este un inhibitor al polimerizării.

Uneori, polimerii se stabilizează față de temperatură și lumină, fie după polimerizare, fie înainte, prin adăugare de stabilizatori în componența șarjei.

Se poate face, de asemenea, o preplastifiere, adăugînd la șarjă plastifianți potriviți, ca alcooli grași superiori, eteri poliglicolici etc., polimerul fiind astfel mai ușor de prelucrat.

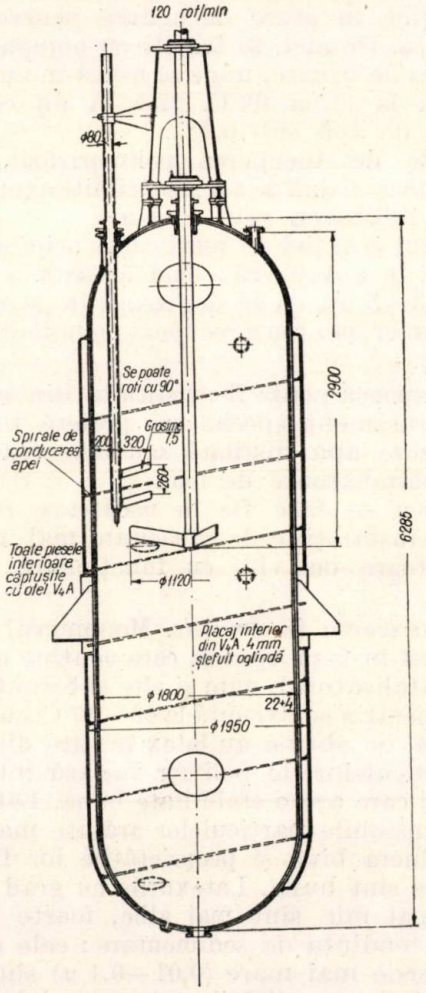


Fig. 2. Schema tehnologică pentru fabricarea polimerului.

La operațiile bine conduse, randamentul polimerizării depășește în general 95%.

Tehnologic, aparatura constă din vasele de dizolvare și dozare a emulgatorului și catalizatorului (*46*), vasul de măsură a monomerului (*47*) și autoclava (*48*). Aceasta este utilajul cheie al procesului și poate fi de diferite tipuri și mărimi. Un tip uzual, arătat în fig. 2, este un vas cilindric cu fundurile bombate sau semisferice, avînd în interior un agitator cu turație variabilă și un spărgător de valuri ce poate fi ridicat și coborît sau rotit în jurul axului său. În exterior are o manta de încălzire-răcire, ce poate fi compartimentată. Materialul autoclavei și al pieselor interioare este întotdeauna oțel nobil de tip VA, masiv sau placat și șlefuit oglindă. Numai o șlefuire perfectă evită aderarea de pereții autoclavei a polimerului și

permite un schimb bun de căldură cu apa din manta. Autoclavele de acest tip se construiesc de mărimi diferite, avînd capacități pînă la 30 m^3.

O dată șarja terminată, suspensia este absorbită pe la partea inferioară în pompa (*49*), care o trimite în vasul de depozitare (*50*), unde se menține în stare de agitare pentru a nu sedimenta. De aici, se trimite cu pompa (*51*) la instalația de uscare, unde se usucă în curent de aer cald la circa 60°C, pînă la un conținut rezidual de apă sub 0,3%.

Înainte de începerea polimerizării, autoclava se evacuează de aer și se trimite azot pentru a evita inhibarea prin oxigen.

Sfîrșitul reacției se recunoaște prin scăderea presiunii în autoclavă; cînd aceasta a scăzut pînă la 3—5 at, ea se degazează în gazometrul de monomer, pentru a recupera monomerul nereacționat.

Faza apoasă poate fi constituită din apă, fără vreun tratament special; se preferă totuși să se utilizeze apă distilată sau deionizată prin mase schimbătoare de ioni.

Uscarea se face fie în uscătoare rotative, fie — la instalațiile de capacitate mai mică — în uscătoare cu vid, cu funcționare discontinuă.

Polimerizarea în emulsie. Monomerul se polimerizează în fază apoasă, care conține emulgatorul, catalizatorul, cum și alte substanțe auxiliare. Operația se execută la 40—60°C, cu agitare potrivită. Se obține un latex în care dimensiunile particulelor de polimer variază între 0,01 și 1 μ și care are o stabilitate bună. Latexurile cu dimensiunile particulelor arătate mai sus se pot prelucra bine și proprietățile lor fizice și mecanice sînt bune. Latexurile cu grad de dispersie mai mic sînt mai albe, foarte stabile, au însă tendința de sedimentare; cele cu grad de dispersie mai mare (0,01—0,1 μ) sînt opac-albăstrui și au calitățile cele mai slabe.

Calitatea latexului depinde de diverși factori, printre care mai importanți sînt: calitatea emulgatorului, căruia i se adaugă, pentru îmbunătățirea calității, substanțe cu grupe terminale hidrofile, ca alcooli grași superiori sau alchil și aril disulfonați; agitarea în timpul polimerizării etc.

Catalizatorii sînt adesea combinați cu amestecuri tampon, ca persulfat de potasiu-amoniac sau apă oxigenată-fosfat de amoniu, acesta din urmă fiind amestecul cel mai potrivit avînd și un rol de stabilizator.

Polimerizarea în emulsie este foarte sensibilă la impurități, în special metale ca aluminiu și cupru și inhibitori, printre care trebuie semnalat mai ales oxigenul.

Procesul tehnologic are loc într-o aparatură aproape identică cu cea descrisă la polimerizarea în suspensie. În vasul (*52*) se prepară soluțiile de substanțe auxiliare, iar monomerul se adaugă din vasul de presiune (*46*). Polimerizarea se face în autoclava (*54*); ca fază apoasă se utilizează exclusiv apă distilată sau deionizată. Latexul se pompează din autoclavă cu pompa (*55*), care trebuie să fie o pompă cu membrană, pentru a nu coagula mecanic latexul. În vasul tampon (*56*) se face stabilizarea cu o soluție diluată de NaOH și depozitarea în vederea trecerii la faza următoare.

Pentru obținerea de copolimeri cu acetat de vinil se utilizează vasul de dozare (*53*), în care se aduce acetatul din depozit, după ce în prealabil acesta a fost supus unei distilări pentru îndepărtarea stabilizatorului ce i s-a adăugat, în vederea evitării polimerizării.

Polimerul este absorbit de o pompă cu membrană (*58*) și trimis la instalația de evaporare-uscare. De cele mai multe ori, aceasta este o instalație de tip atomizor care lucrează prin pulverizare. Polimerul obținut are o granulație de 10—100 μ și se prelucrează cu ușurință.

Printr-o măcinare ulterioară a produsului, la temperaturi sub 45°C, se obțin granulații de 0,2—0,5 μ, potrivite pentru prelucrarea ca paste.

Procedeul prin coagulare și uscare ulterioară nu se mai utilizează, fiind depășit.

Instalații și dispozitive auxiliare

Utilajul și tehnologia complexă a fabricării clorurii de polivinil fac necesare instalații auxiliare, ce pot fi eventual comune cu ale altor secții.

Stația de aer comprimat și vid deservește aparatele de măsură și reglare și asigură evacuarea aerului din autoclave.

Instalația de stocare și distilare a acetatului de vinil asigură recepția și depozitarea acetatului, care mai totdeauna se aduce de la o altă întreprindere și asigură, prin distilare, îndepărtarea stabilizatorului ce se adaugă pentru a evita polimerizarea materialului în timpul transportului și depozitării.

Instalația de pregătire a apei este compusă fie dintr-o aparatură de distilare, fie dintr-o instalație cu schimbători de ioni, ce asigură o puritate și mai bună a apei.

Controlul și securitatea în instalație

Specificul fabricației necesită ca funcționarea ei să fie riguros controlată și cere aplicarea unor măsuri severe de protecție contra incendiilor și exploziilor. Instalația de azot servește pentru prevenirea și combaterea accidentelor de acest fel.

Pe traseele de gaze se fac numeroase racorduri cu instalația de azot, iar conductele și unele aparate sînt prevăzute cu membrane de siguranță. Pentru izolarea traseelor de conducte și a aparatelor sînt intercalate în circuit diverse închideri hidraulice.

Instalațiile electrice sînt de tipul protejat contra exploziilor.

Parametrii tehnologici de funcționare trebuie, de asemenea, cunoscuți și reglați cu precizie, din care cauză sînt necesare aparate uneori complicate. Raportul aer/hidrogen la soba de azot și raportul clor/hidrogen la sinteza acidului clorhidric se reglează automat prin regulatoare de raport. De asemenea, nivelul în gazometre se indică automat la diversele înălțimi ale clopotului și instalații automate pornesc și opresc utilajele, ca : suflantele de gaze, compresorul de azot, generatoarele de acetilenă etc. Există, de asemenea, numeroase instalații de blocaj la transportul materialelor care, pe de o parte, asigură protecția utilajelor și pe de altă parte previn accidentele de muncă.

Punerea în funcțiune a instalației făcîndu-se cu destulă greutate și fiind de durată, trebuie să existe suficiente utilaje ca rezervă montată, iar capacitatea gazometrelor trebuie să fie suficientă pentru anumite opriri de scurtă durată ale instalațiilor.

Utilizarea clorurii de polivinil

Clorura de polivinil concurează celelalte mase plastice aproape în toate domeniile de utilizare.

Polimerul obținut în emulsie are exclusivitate numai la prepararea pastelor și la fabricarea obiectelor turnate. Se mai întrebuințează îndeosebi unde se cere o prelucrare foarte ușoară, la fabricarea articolelor cu duritate mare și la foi foarte fine.

Polimerul obținut în suspensie se utilizează îndeosebi ca material electroizolant, ca piele artificială, pardoseli, foi transparente sau cu conținut de material de umplutură, materiale rezistente la acțiunea apei etc. Ca semifabricate, clorura de polivinil se livrează în pulbere, blocuri, foi, plăci, profile, țevi, bare.

Denumirile comerciale ale clorurii de polivinil sînt foarte numeroase : vinilit, vinoplex, igelit, marvinol, vinifol, vinidur, novodur, koroseal, guttasyn, geon, dinagen, protodur, PVC etc. Copolimerii sînt cunoscuți ca astralon, dynel, vinyon, nipolam, decelit etc.

Proprietăți fizico-chimice

Monomerul :

Greutate moleculară	62,5	
Punct de fierbere (760 mm col Hg)	−13,37°C	
Punct de topire	−153,79°C	
Miros	dulceag	
Culoare	incolor	
Punct de inflamabilitate	−78°C	
Limite de explozie în aer	4−22% volume	
Densitatea monomerului lichid	−30°C	0,99986 g/cm³
	−20°C	0.98343
	−10°C	0,962
	0°	0,944
	+10°C	0,932
	+20°C	0,915
	+30°C	0,896
Densitatea monomerului lichid	+40°C	0,878
	+50°C	0,860
	+60°C	0,846
Viscozitate	−30°C	0,303 cP
	−20°C	0,274 cP
	−10°C	0,248 cP
	0°	0,225 cP
	+10°C	0,208 cP
	+20°C	0,193 cP
	+30°C	0,180
Tensiune superficială	−30°C	23,87 Dyne/cm
	−20°C	22,27 Dyne/cm
	−10°C	20,88 Dyne/cm
	0°	18,92 Dyne/cm
	+10°C	17,9 Dyne/cm
	+20°C	16,4 Dyne/cm
	+30°C	14,9 Dyne/cm
Indice de refracție (în linia D)	la 15°C	1,398
Tensiune de vapori	−109,4°C	1 mm col Hg
	−87,5°C	10 mm col Hg
	−73,9°C	30 mm col Hg
	−55,8°C	100 mm col Hg
	−13,37°C	760 mm col Hg
Punct de fierbere	2,4 kg/cm²	20 C
	3,5 kg/cm²	30 C
	5,1 kg/cm²	40° C
	7,0 kg/cm²	50°C
	9,3 kg/cm²	60°C
	12,3 kg/cm²	70°C
Căldura specifică a monomerului lichid		0,38 cal/g°C
Căldura specifică a vaporilor	C_p 25°C	12,83 cal/mol/°C
	Cv	10,84
	Cp/Cv	1,183
Căldura de vaporizare la	25°C	71,26 cal/g
	−13,37	79,53 cal/g
Căldura de topire		18,14 cal/g
Căldura de formare circa		−120,0 cal/g
		−7,5 kcal/mol
Căldura de polimerizare pentru emulsie circa		−272,0 cal/g
		−17 kcal/mol
Căldura de polimerizare pentru suspensie circa		415,0 cal/g
		−26 kcal/mol
Temperatura critică T_c		156,5°C
Presiune critică P_c		55,2 at
Volum critic V_c		2,70 cm³/g
Densitate critică D_c		0,370 g/cm³
Constanta dielectrică la 10^5Hz și 15°C		6,2

Polimerul :

Densitatea	1,38−1,41
Rezistența la tracțiune	400−600 kg/cm²
Alungire	20−50%
Rezistență la îndoire	1 100 kg/cm²
Rezistență la compresiune	800 kg/cm²
	190 kg/cm²
Modul de elasticitate	35 000 kg/cm²
Rezistență la temperatură (Martens)	67°C
(Vicat)	89°C
Conductibilitate termică	0,14 kcal/m°C
Coeficient de dilatare liniară	80×10^{-6}/°C
Căldură specifică	0,24 kcal/kg/°C
Rezistență specifică	peste 10^{16} Ohm/cm
Constantă dielectrică la 50 Hz	4,0
la 800 Hz	3,4
la 1 000 000 Hz	3,4
Rezistență la străpungere	50 kV/mm

Clorura de polivinil pură este transparentă, incoloră, fără miros și fără gust și este neinflamabilă. Conține 53−55% clor și este chimic inactivă. La rece este aproape insolubilă în

hidrocarburi clorurate; la cald se umflă sau este solubilă în tetraclorură de carbon, tricloretilenă, cetone, piridină, hidrocarburi aromatice; este rezistentă la acid clorhidric, acid sulfuric pînă la 50%, acid azotic diluat, hidroxid de sodiu şi de potasiu, amoniac, carbonat de sodiu soluţie, apă, uleiuri minerale, alcooli, benzine. Nu are acţiune asupra organismelor. Este utilizabilă între −10 şi +50°C; se moaie peste 70°C; este termoplastică la 130—140°C. Polimerii inferiori, cu grad de polimerizare 300—500, sînt relativ uşor solubili; polimerii superiori cu grad de polimerizare 1 000—2 500 sînt mase vîscoase sau solide. Se poate fila din solvenţi (tetrahidrofuran).

În cadrul dezvoltării industriei de mase plastice în R.P.R., se prevede crearea unei puternice industrii de clorură de polivinil. De la instalaţia pilot amplasată la uzina experimentală ICECHIM, s-a trecut la o instalaţie de capacitate 500 t/an la Combinatul chimic „Karl Marx" şi apoi la fabrica de la Uzinele chimice Turda, cu o capacitate de 5 500 t/an, din care 3 000 t emulsie şi 2 500 t suspensie, de curînd intrată în funcţiune şi înzestrată cu cea mai modernă aparatură. O uzină cu capacitate de 36 000 t/an, din care 24 000 t suspensie şi 12 000 t emulsie, va intra în funcţiune în anii următori, ţara noastră situîndu-se în modul acesta printre marile ţări producătoare de CPV.

CU PRIVIRE LA UTILIZAREA CLORURII DE POLIVINIL ÎN INDUSTRIA ALIMENTARĂ

Ing. I. Ivanov

În legătură cu dezvoltarea industriei noastre chimice de mase plastice, în special în legătură cu obţinerea pe cale industrială a masei plastice pe bază de clorură de polivinil, din materii prime uşor accesibile, la preţ scăzut, se pune problema utilizării acestei mase plastice şi în industria alimentară.

Scopul acestui articol este să arate condiţiile în care poate fi utilizat acest material, faţă de diversele păreri controversate care există încă şi astăzi cu privire la posibilitatea utilizării acestei mase plastice în industria alimentară.

Din clorură de polivinil se obţin astăzi două materiale anticorosive de largă utilizare şi de mari posibilităţi: clorura de polivinil neplastifiată (CPV, durovin, viniplast, genoterm, igelit etc.) şi clorura de polivinil plastifiată (CPV plastifiat, vinilin, decelit W etc.), care se deosebesc prin proprietăţile lor anticorosive şi prin utilizările lor.

Clorura de polivinil neplastifiată este o masă termoplastică obţinută prin plastifierea termomecanică, fără adaos de plastifianţi, a clorurii de polivinil la 145—170°C.

Materialul obţinut prezintă o rezistenţă mecanică relativ înaltă, este elastic, are greutate specifică mică şi rezistenţă chimică în limitele −15°...60°C faţă de diverse medii.

Datorită lipsei de plastifianţi se consideră drept unul din cele mai igienice şi netoxice materiale de ambalaj. Aceste proprietăţi fac din clorura de polivinil dintr-odată un material preţios care interesează industria alimentară.

Prelucrarea mecanică a masei plastice nu întîmpină dificultăţi şi nu necesită instalaţii speciale. Materialul se poate forma prin încălzire, prelucra cu maşini-unelte, suda, lipi, pulveriza în flacără oxiacetilenică pe metal şi beton, turna sub presiune şi presa în anumite condiţii de temperatură.

Datorită proprietăţilor sale fizico-mecanice şi tehnologice este recomandat pentru construcţia rezervoarelor, cisternelor şi a aparatelor chimice şi a celor din industria alimentară care lucrează la temperaturi de 60—30°C, fără tensiuni constante, fără presiune internă şi ca acoperire anticorosivă.

O largă utilizare sub formă de foi găseşte ca material pentru căptuşirea aparatelor, folosire limitată însă în anumite cazuri de fenomenul de difuzie a lichidului corosiv, de temperatură şi de natura mediului corosiv.

În foi subţiri (0,3—1 mm) netede, ondulate sau perforate, se utilizează ca material de filtrare pentru medii dispersate grosolan, iar în medii agresive cu plăci perforate de susţinere pentru materiale filtrante în strat subţire.

Rezultate bune dau foile de clorură de polivinil în toate cazurile cînd au fost utilizate în industria alimentară pentru protecţia aparaturii, şi în special pentru căptuşirea rezervoarelor de oţel (de preferinţă sudate), cu grosime optimă de 4—8 mm, a recipienţilor de lemn (de preferinţă stejar sau lemn furniruit) etc. aplicate printr-o tehnică simplă şi asamblate cu adeziv: de exemplu pe bază de răşină perclorvinilică sau acetat de polivinil şi apoi sudate cu electrozi de clorură de polivinil uşor plastifiată.

Sub formă de foi care „respiră", materialul este prevăzut cu perforaţii (10 pori/cm^2) care se îngustează spre una din feţele foii şi materialul devine permeabil la aer, dar impermeabil la apă, ceea ce — evident — constituie un avantaj în practica ambalării.

Sub forma de folii de grosime 0,1—0,15 mm, netransparente sau transparente, impermeabile

la apă, abur, alcooli, grăsimi și arome, netoxice și elastice, rezistente la acțiunea chimică, se utilizează ca material de ambalaj, sub diferite denumiri comerciale, cu calități echivalente de diferite fabricații : ambalaje rigide, semirigide, moi, lipite sau închise prin diverse metode sub diferite forme : pungi, cutii, saci etc.

Folii în grosime de 0,025 mm—0,150 mm, fabricate pentru un grad slab de întindere, suportă bine sterilizarea la 125°C și se utilizează ca material de căptușire pentru cutii de conserve din tablă în locul cositoririi, ca și pentru închiderea buteliilor (în scopul evitării contactului cu cartonul, pluta sau metalul).

Căptușala cutiilor de conserve nu conferă conținutului de conserve nici un gust, chiar după o păstrare îndelungată, ceea ce este foarte important.

Foile de clorură de polivinil în masa cărora au fost înglobate substanțe care absorb raze ultraviolete din spectrul solar (eter diazoacetoacetic, cetone, antracen, rășini sintetice cu nuclee benzoice etc.) formează ecrane de protecție contra acțiunii razelor solare pentru alimentele expuse în vitrine.

Pulverizată pe diverse suporturi sau utilizată sub formă de soluție direct pe suport furnizează un material de ambalaj cu proprietăți anticorosive ridicate.

Rezistența chimică a materialului față de diverse medii, care interesează în primul rînd integritatea, puritatea și netoxicitatea produselor alimentare, depinde de calitatea clorurii de polivinil utilizată ca materie primă la fabricarea masei plastice, de natura, temperatura, și concentrația mediului.

În acest sens este stabilit că durovinul fabricat din suspensie este mai rezistent decît cel fabricat din emulsie, la care emulgatorul mărește absorbția de apă a durovinului, dacă nu este complet îndepărtat.

Rezistența chimică a masei plastice este de regulă mai mare în soluții cu concentrații medii și mai mică în soluții cu concentrații reduse și mari.

Materialul este rezistent față de apă la 40°C și relativ rezistent la 60°C, ceea ce a făcut ca materialul să fie utilizat în unele țări la fabricarea conductelor de apă potabilă sau la fabricarea furtunurilor pentru irigare.

Absorbția mică de apă (0,5 g/m²h) în comparație cu alte materiale : hîrtia parafinată, celofan, hîrtia cerată, hîrtia pergament, constituie o proprietate care îl face indicat ca material de ambalaj sau la căptușirea butoaielor din lemn sau tablă pentru transportul unor produse.

Rezultate bune au dat și țevile din clorură de polivinil pentru apa carbonatată, diverse băuturi nealcoolice, sirop cu apă minerală.

Fibre de vinilin dau rezultate bune ca ață de undițe, care interesează industria piscicolă, iar utilizarea lor a arătat că rezistența în stare umedă este mai mare decît în stare uscată, fără să prezinte în plus fenomene de destrămare datorită putrefacției specifice a ației de in sau cînepă.

Față de grăsimi, uleiuri și acizi grași durovinul rezistă pînă la 60°C și materialul se utilizează cu succes la căptușirea vaselor și a rezervoarelor de beton pentru acizi grași și uleiuri.

Fiind impermeabil la uleiuri se recomandă ca ambalaj pentru produse alimentare cu conținut de grăsimi care trebuie păstrate fără miros, la ambalarea unturii, grăsimilor și uleiurilor alimentare.

Este rezistent în soluții concentrate de săpun pînă la 20°C și relativ rezistent în aceleași soluții la 60°C, astfel că găsește utilizare ca amabalaj în industria săpunului, ca țevi pentru transportul soluțiilor detergente etc.

Față de clorura de sodiu în orice concentrații, este rezistent pînă la 60°C în soluție de 15% NaCl; umflarea durovinului este aproximativ egală cu aceea în apă curată la 40°C, ceea ce poate fi o soluție de mult căutată în tehnica anticorosivă a rezervoarelor de saramură a căror protecție constituie o problemă. Este rezistent în bioxid de sulf și poate fi utilizat la fabricarea conductelor pentru acest gaz.

Durovinul este stabil față de produsele cosmetice și impermeabil pentru substanțele odorante, motiv pentru care poate fi întrebuințat la fabricarea diverselor flacoane, tuburi, dopuri pentru diferite destinații, înlocuind cu succes materiale mai scumpe sau deficitare ca aluminiul și staniul în fabricația tuburilor, în special pentru cele destinate pentru creme și paste de dinți.

Ambalajele confecționate din durovin pentru produsele cosmetice se remarcă prin elasticitate, rezistență mecanică, rezistență la coroziune și conservarea bună a produselor față de influențele atmosferice : volatilizare, scădere prin deshidratare, absorbție de umiditate, greutate redusă și preț scăzut, ceea ce — evident — constituie avantaje.

Față de clorura de polivinil plastifiată, durovinul are avantajul că nu prezintă fenomene datorită migrației plastifiantului, constituind un ambalaj din cele mai suple, etanșe și ușoare.

În special prezența tricrezilfosfatului utilizat ca plastifiant la obținerea plasticatului din clorură de polivinil, îl face deosebit de toxic și deci de neutilizat în contact cu alimentele.

Este rezistent față de bere și se fac încercări de acoperire a bazinelor de fermentare utilizate în industria berii.

Față de vinurile albe și roșii este rezistent și există indicații asupra utilizării clorurii de polivinil la fabricarea capsulelor pentru butelii de vin, cum și ca acoperiri interioare la recipienții metalici destinați păstrării sau transportului vinurilor.

Conductele de durovin au fost introduse cu succes în vinificație datorită indiferenței masei plastice față de vin, suficient de deformabile pentru a permite nu numai o fabricație a conductelor, dar și a armăturilor și pieselor de legătură auxiliare.

Extinderea utilizării masei plastice în industria vinului poate fi făcută și pentru alte scopuri.

Este rezistent față de sucuri de fructe și de lapte și se poate utiliza pentru ambalaje, în special cele turistice, dar prețul tuburilor, prea ridicat în raport cu prețul produsului, limitează extinderea lor.

Utilizarea lui devine rentabilă pentru ambalaje mai mari de sucuri de fructe, legume, marmeladă și miere, cum și pentru brînzeturi, iar în anumite limite de temperatură (−15...50°C) se poate utiliza pentru fabricarea țevilor pentru lapte și chiar pentru formele de brînză.

Este rezistent față de produsele zaharoase și datorită impermeabilității sale la apă și mirosuri, cum și inerției sale față de acizii din fructe, se utilizează ca ambalaj pentru asemenea produse.

Față de carne și produsele de carne este rezistent și este indicat pentru ambalarea cărnii proaspete.

Materialul dă pelicule de protecție elastice cu rezistență mecanică și rezistență la frig, dar datorită permeabilității la abur, utilizarea lui nu este indicată în unele cazuri, de exemplu pentru salamuri.

O dificultate serioasă în calea utilizării ambalajelor din durovin este problema nerezolvată încă a închiderii, deoarece în timpul sudării la cald, foaia impurificată cu carne creează dificultăți.

Ambalaje complexe pentru carne pot fi obținute prin lipirea unui strat de material fibros higroscopic cu o foaie de durovin. Este rezistent față de produsele de pește, față de apa caldă, soluția de oțet 1% și uleiurile vegetale la 30°C, timp de 24 de ore, fără ca produsele alimentare ambalate în foi de durovin să prezinte vreo alterare de gust și miros.

Din această cauză, foile de durovin tratate printr-un procedeu termic special sînt utilizate ca material de ambalaj pentru unele preparate de pește, utilaj tehnologic, mijloace de transport, izolații etc.

În plus, datorită faptului că se prelucrează ușor și este foarte puțin permeabil față de razele ultraviolete, a putut fi folosit pentru fabricarea borcanelor de diverse forme.

Se pot, de asemenea, cita cazuri de folosire a durovinului la confecționarea sacilor pentru ambalarea peștelui în saramură. Sacii umpluți se introduc apoi în butoaie.

Durovinul se utilizează, de asemenea, la confecționarea recipienților pentru păstrarea de durată a ciupercilor la −5°C în atmosferă de O_2 cu îndepărtarea CO_2 eliberat de ciuperci.

Găsește utilizare în semiconserve de orice fel (de pește, condimente, muștar etc.).

Durovinul este rezistent în apa minerală, dar încercări efectuate asupra comportării viniplastului față de apa minerală arată că viniplastul îi modifică proprietățile lui gustative.

Clorura de polivinil plastifiată (plasticat) se obține prin prelucrarea mecanică a amestecului de clorură de polivinil, plastifiant și stabilizator în anumite proporții și condiții de temperatură și durată.

Adaosurile conferă materialului anumite proprietăți fizico-mecanice remarcabile : rezistența la frig, plasticitate, transparență, flexibilitate etc., micșorînd rezistența la rupere, rezistența chimică, punctul de topire etc. de care trebuie ținut cont la utilizarea foilor, peliculelor, țevilor etc. de clorură de polivinil plastifiată.

Cu toate avantajele pe care le aduce plastifierea chimică, materialul nu poate fi utilizat în industria alimentară în contact direct cu alimentele fără anumite limitări în ceea ce privește natura adaosurilor, a căror influență pozitivă asupra proprietăților fizico-mecanice nu coincide totdeauna cu netoxicitatea lui.

Din studiile făcute asupra naturii diverșilor esteri organici (ftalați, adipați etc.) esterii anorganici (aril, alchil, fosfați, amestecuri de esteri ai acidului fosforic) polimeri, poliesteri, cauciuc nitrilic) amide, nitrili, compuși pe bază de sulf care pot avea rol de plastifianți, din punct de vedere alimentar, pot fi luați în considerare numai plastifianți fiziologic inerți. Ca plastifianți netoxici pentru CPV pot fi considerați în general ftalatul de etil-etilglicol, salicilatul de *n*-terț-butilfenil, fosfatul de 2-etilhexil-difenil, ftalatul de butil-butilglicol, monooleatul glicerinei, citratul de acetiltributil, adipatul de dizobutil. Ftalații nu pot fi considerați decît parțial utilizabili, datorită solubilității lor în grăsimi.

Pentru utilizarea lor la produse cosmetice se ține seama, de asemenea, că ftalații (ftalatul de dibutil, ftalatul de dioctil, ftalatul de tetrahidrofurfuril) hidrolizează sub influența produselor alcaline, formînd emulsii cu faza apoasă alcalină. Unele încercări industriale cu plasticat ca ambalaj în parfumerie și cosmetică s-au soldat cu eșec datorită migrării plastifianților. Cînd acest defect este eliminat, se obțin din clorura de polivinil plastifiată ambalaje de calitate bună.

Ca stabilizatori netoxici pot fi considerați monostearatul de aluminiu, carbonatul de calciu, stearații sau glicerofosfații de calciu și magneziu, mono-, di- și tri-fosfații de calciu, oleatul și ricinoleatul de calciu, ricinoleatul de sodiu, monofenilureea, fosfatul disodic, săpunurile metalice (oleații, palmitații și stearații de calciu și magneziu), acidul stearic, ceara de carnauba, parafina.

Stabilizatorii CPV pe bază de compuşi organici ai bariului, cadmiului, plumbului şi staniului, transmit masei plastice o oarecare toxicitate datorită solubilităţii lor în apă şi grăsimi, şi solubilităţii produşilor formaţi din reacţia stabilizatorilor cu acidul clorhidric format prin degradarea termică a clorurii de polivinil. Bune rezultate dă şi di-*n*-butillauratul de staniu ca stabilizator netoxic pentru foile utilizate în industria alimentară.

Problema folosirii plastifianţilor pentru foile de ambalaj din CPV se complică însă dacă se ia în considerare comportarea lor faţă de diversele microorganisme, datorită faptului că prin acoperirea unor suporţi cu plasticat, devin medii pentru dezvoltarea mucegaiurilor şi ciupercilor.

Studiile efectuate asupra posibilităţii utilizării în industria alimentară a foilor de CPV au arătat că, dintre toate foile de CPV moale, numai cele plastifiate cu 25% ftalat de butil corespund deplin condiţiilor cerute de industria alimentară în ceea ce priveşte gradul de impurificare bacteriană, deşi nu este încă lămurită influenţa plastifiantului asupra permeabilităţii foilor faţă de gaze şi vapori de apă.

Dintre celelalte foi încercate, numai cele plastifiate cu ftalat de dioctil sau cu adipat de dioctil ar putea fi luate în considerare ca materiale de ambalaj pentru produsele alimentare.

Nu sînt indicaţi : ricinoleatul de butilacetil, fosfatul de tricrezil, stearatul de calciu etc.

Plasticatul de foi laminate (grosime 0,1—4 mm) poate fi de culoare galbenă sau brună, datorită conţinutului ridicat de deşeuri de clorură de polivinil laminată care, la a doua prelucrare termică, se închide la culoare datorită descompunerii parţiale. Una din cele mai frecvente compoziţii pentru plasticat în foi este : 60% polimer, 35% plastifiant şi 2—5% stabilizator. Plasticat mai moale poate fi obţinut prin copolimerizarea clorurii de polivinil cu alţi monomeri cu aceeaşi viteză de polimerizare (acetat de vinil, clorură de viniliden, nitril acrilic etc.).

Plasticatul este suficient de rezistent la intemperii şi mult mai rezistent decît polietilena la acţiunea luminii solare.

Prin încălzire sau sub influenţa luminii solare plasticatul se poate descompune cu degajare de acid clorhidric, care provoacă coroziunea metalelor, iar diverse combinaţii polienice formate, reacţionează cu oxigenul din aer, producînd fie dispariţia completă a culorii materialului, fie intensificarea ei.

Pentru evitarea descompunerii clorurii de polivinil, se utilizează stabilizatori.

În condiţiile de depozitare prelungită la temperatura normală, sub acţiunea temperaturii înalte sau sub acţiunea directă a luminii solare, plasticatul se închide la culoare şi devine mai puţin transparent.

Plasticatul se caracterizează prin rezistenţa mare la coroziune (dar inferioară durovinului), la acţiunea acizilor (citric, fosforic etc.) şi la alcalii în concentraţii slabe şi mijlocii, precum şi faţă de unii solvenţi organici. Este relativ rezistent în apă. Utilizarea lui este interzisă în acid acetic la orice concentraţie, iar în soluţie 10% de oţet utilizarea tuburilor CPV plastifiată nu este indicată.

Este relativ rezistent în acizi graşi de orice concentraţie.

Faţă de soluţiile alcoolice, tuburile flexibile din CPV plastifiată nu sînt stabile, soluţiile corodează materialul şi capătă gust şi miros străin inadmisibile.

Coroziunea are loc cu cea mai mare intensitate în soluţiile concentrate de alcool şi în băuturile spirtoase (30—40% în volum), astfel că în industria alcoolului trebuie să se considere că tuburile flexibile plastifiate sînt complet contraindicate.

Ele pot fi utilizate în industria berii drept conducte de transport dacă CPV este plastifiată cu ftalat de dioctil care asigură inerţia şi flexibilitatea conductelor. Dimpotrivă, utilizarea fosfatului de tricrezil ca plastifiant este categoric interzisă.

Sub acţiunea uleiurilor minerale plasticatul devine în unele cazuri mai rigid datorită extragerii unei părţi din plastifiant. Plasticatul este nerezistent în majoritatea solvenţilor organici (benzen, hidrocarburi clorurate).

Clorura de polivinil este stabilă faţă de produsele cosmetice şi se utilizează sub formă de foi de 0,127—0,381 mm pentru ambalarea lor, cînd sînt sub formă de prafuri, lichide şi creme. Pierderea de arome suferită de produsele ambalate depinde, în primul rînd, de natura plastifiantului utilizat. Se consideră că dacă aromele dispar complet peste patru săptămîni la 60°C, atunci, la 20°C dispar în 2—3 ani.

Permeabilitatea foilor de plasticat pentru uleiurile nevolatile este neînsemnată.

Din cele trecute sumar în revistă, rezultă că clorura de polivinil este o masă plastică, care poate fi utilizată în industria alimentară pentru diverse scopuri în locul multor materiale, uneori scumpe sau deficitare, constituind un material uşor accesibil, a cărui utilizare trebuie extinsă unde proprietăţile sale fizico-mecanice şi anticorosive îl fac indicate.

Leforditva
Tf. 2509/62

MATERIALE PLASTICE PE BAZĂ DE POLIESTERI

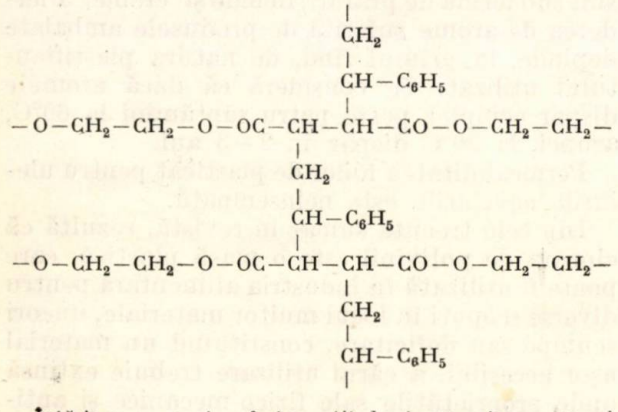
Dr. I. Gavăt

Poliesterii utilizați ca materiale plastice se obțin din acizi bibazici nesaturați și glicoli sau din acizi bibazici saturați și alcooli nesaturați, din care motiv se mai numesc și *poliesteri nesaturați*. Fabricarea fibrelor sintetice este bazată pe *poliesteri saturați*, care se prepară din acizi bibazici și alcooli (glicoli) saturați. Anumiți poliesteri saturați se folosesc ca plastifianți pentru materiale plastice, sub formă de foi și filme, care și-ar modifica prea repede proprietățile fizico-mecanice în cazul cînd s-ar folosi plastifianți obișnuiți. O categorie nouă de poliesteri o formează *policarbonații*, care se obțin din alte materii prime decît cele utilizate curent la fabricarea poliesterilor. În cele ce urmează, nu se vor trata poliesterii destinați fabricării fibrelor, plastifianților și substanțelor peliculogene, ci numai cei folosiți ca materiale plastice în lumina celor mai recente lucrări apărute în acest domeniu.

I. Poliesterii nesaturați

Materiile prime utilizate la fabricarea poliesterilor cu cele mai multe aplicații practice sînt anhidrida maleică și glicolul. Pentru obținerea unui poliester pur și cu bune randamente, trebuie să se aleagă cu mare grijă catalizatorii în reacția de esterificare. Numărul mare de brevete apărute chiar și în ultimul an arată că problema catalizatorilor este intens urmărită. Astfel, viteza de reacție în ultimul stadiu al reacției dintre acizii polibazici și alcoolii polivalenți poate fi mărită prin conducerea reacției în prezența unor mici cantități de cationi: Cd, Sb, Pb, Pt, Ca, Mn, Fe. Poliesterii deschiși la culoare se pot obține conducînd reacția de poliesterificare în prezența unor compuși de titan sau de zirconiu, solubili în amestecul de reacție. Compușii cu fier, utilizați înainte, dădeau polimeri colorați în roșu și brun. Alți catalizatori sînt formiatul stanos sau manganos, sau un amestec de formiat manganos și acid silicotungstic; acești catalizatori se folosesc în ambele stadii ale reacției: esterificare și poliesterificare. În sfîrșit, poliesteri se pot obține și fără catalizatori dacă se condensează esterii etilenglicolului cu acizi bibazici într-un solvent sau nesolvent care formează amestec azeotrop cu diolul care se îndepărtează în timpul reacției efectuată la 200—240°C.

Poliestetii nesaturați se utilizează în mod obișnuit sub formă de stratificate cu țesătură de sticlă sau armați cu fibre de sticlă. În această formă, poliesterii sînt „întăriți", adică conțin legături tridimensionale care se produc prin modificare cu diferiți monomeri nesaturați:



Întărirea se poate efectua atît la temperatura camerei, cît și la temperaturi ridicate. În primul caz, se folosește un catalizator și un accelerator, iar în ultimul caz nu se utilizează obișnuit nici un accelerator. În ambele cazuri se obțin produse dure și cu mare rezistență. Aceasta fiind situația, s-a pus întrebarea dacă proprietățile acestor produse sînt aceleași, sau în ce măsură diferă. Pentru a se clarifica problema, s-au experimentat diferiți catalizatori, în diverse proporții, și s-a determinat durata și temperatura procesului de întărire, atît la poliesteri ca atare, cît și armați cu țesături de sticlă. În aceste experimentări s-au urmărit următoarele proprietăți: rezistența la încovoiere, modulul *E* la încovoiere, stabilitatea de formă. Aceste proprietăți s-au determinat atît după perioada de polimerizare la temperatura de 20°C, cît și după întărirea ulterioară la 70°C timp de 48 de ore. Au fost cercetate, de asemenea, proprietățile optice ale poliesterilor armați cu țesături de sticlă și utilizați la confecționarea plăcilor transparente, de exemplu pentru ferestre. Întărirea s-a efectuat la 20, 30, 40 și 100°C și s-a determinat transmisia luminii cu un spectrofotometru Beckman. Închiderea culorii poliesterilor s-a urmărit prin expunere la lumina ultravioletă.

Din toate determinările efectuate a rezultat că sistemul de catalizatori, precum și temperatura și durata de întărire, au o mare influență asupra proprietăților obiectului finit. Aceste rezultate au permis o justă folosire a poliesterilor nesaturați, în numeroasele aplicații posibile.

Monomerii utilizați curent la întărirea poliesterilor nesaturați sînt următorii: stirenul, metacrilații, ftalații sau cianurații alilici. Acești monomeri formează, la cald, punți între catene, în prezența inițiatorilor (de exemplu peroxid de benzoil) sau la temperatura camerei cu un amestec de peroxizi, naftenat metalic și un accelerator (în general, peroxid de ciclohexanonă sau de metiletilcetonă și naftenat de cobalt). Natura și concentrația acestor agenți de întărire au o influență hotărîtoare în procesul de întărire la cald.

Din poliesteri se pot prepara și mase de presare, în care se pot folosi ca materiale de umplutură:

a) materiale pulverulente (caolin, oxid de zinc);
b) materiale fibroase anorganice (în special fibre de azbest);
c) fibre sintetice (polietilentereftalat);
d) vată (pîslă) de sticlă.

Aceste materiale de umplutură se utilizează mai ales în amestec; un rol important îl joacă pîsla de sticlă, care dă rigiditate.

O rețetă de material de presare este următoarea:

rășini de poliesteri	40%;
pîslă de sticlă	30%;
caolin	30%.

Fibrele de sticlă au prețuri diferite, care depind de calitatea lor, așa cum vom arăta mai jos.

La presarea poliesterilor se utilizează presele convenționale hidraulice și cu aer comprimat. La efectuarea presării este bine să se țină seama de următoarele fapte: *1*) întărirea să se facă fără eliminarea căldurii de polimerizare; *2*) nu este necesară preîncălzirea materialelor de presare; *3*) timpul de întărire depinde de temperatura și de forma obiectului prelucrat (la 155°C este necesar un minut pentru fiecare milimetru grosime); *4*) presiunea maximă este de 20—30 kg/cm².

Utilizările materialelor de presare sînt în continuă creștere. Astfel, în industria electrotehnică se folosesc ca materiale izolante, la întreruptoare pentru motoare, la capsulări de motoare etc.; în construcția de mașini, la confecționarea mașinilor de ridicat, de transportat, de scris, de calculat, ventilatoare, pompe pentru acizi etc; în industria textilă, la fabricarea separatorilor, a cilindrilor de imprimare, a suveicilor etc. Alte obiecte care se fac din poliesteri presați sînt: valize, părți din caroserie auto, table de semnalizare pentru străzi etc.

Obiectele presate din poliesteri au proprietăți fizico-mecanice superioare celor obținute din rășini de melamină sau fenolice, dar au dezavantajul că prețul lor este mai ridicat.

În plină dezvoltare sînt însă stratificatele poliesterice cu țesături sau pîslă de fibre de sticlă; proprietăți mecanice bune s-au obținut și prin folosirea altor materiale fibroase, ca de exemplu azbest, sisal, cînepă. Se realizează astfel o netă îmbunătățire a rezilienței, a rezistenței la încovoiere și la întindere. Prin folosirea umpluturilor pulverulente în rășini-

nile poliesterice se schimbă nu numai consistența rășinilor, dar și uscarea la suprafață a obiectelor, precum și contracția. În final, se constată o ameliorare a rezistenței la compresiune, a stabilității termice, a rezistenței la așchiere și a prelucrării la mașinile obișnuite. Rezistența la încovoiere și la întindere se înrăutățește; unele umpluturi influențează nefavorabil capacitatea de întărire a poliesterilor.

Fibrele de sticlă utilizate la armarea poliesterilor trebuie să fie impregnate cu anumite produse, pentru a ușura pe de o parte capacitatea de prelucrare a fibrelor și, pe de altă parte, pentru a realiza o bună adeziune a rășinii la fibre. Pîslele din fibre de sticlă au un preț mai scăzut decît țesăturile, însă nu-și păstrează forma și nici nu se pot realiza margini netede. Pîslele se tratează cu un liant pentru fixarea fibrelor, a cărui compatibilitate cu poliesterul trebuie să fie asigurată. La țesături se realizează o repartiție perfect uniformă a fibrelor de sticlă în materialul stratificat. Fibrele de sticlă pot fi vizibile în materialul stratificat finit sau pot fi făcute invizibile prin acordarea indicilor de refracție și prin asigurarea unei bune adeziuni a poliesterilor la fibre. Pentru confecționarea țesăturilor, fibrele de sticlă se tratează, în general, cu două apreturi diferite, ca atare, sau sub formă de emulsie. Se tratează astfel fibrele de sticlă la filare cu o emulsie care conține, între altele, două noi produse: *a*) Silicabond NSM 24, care este o sare capabilă să ionizeze o substanță cationactivă și *b*) un produs de condensare a hidantoinei cu formaldehida.

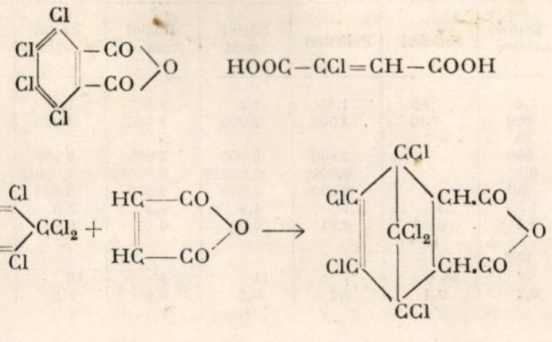
O problemă importantă este stabilitatea în timp a poliesterilor armați cu fibre de sticlă; s-a constatat că stabilitatea acestora se micșorează mult dacă conținutul în alcalii nu este foarte scăzut. Această descreștere a stabilității este cauzată de absorbția apei de către alcaliile din sticlă la interfața sticlă-poliester. Pentru menținerea stabilității poliesterilor s-a putut produce sticlă liberă de alcalii sau cu un mic conținut care nu dăunează.

Proprietățile poliesterilor pot fi modificate prin copolimerizare cînd se obțin rășini de contact reactive la temperatura camerei. Un astfel de poliester se obține din glicol, anhidridă maleică, anhidridă ftalică și metacrilat de metil. Anhidrida maleică și anhidrida ftalică au fost introduse în diferite raporturi și s-a constatat că fără anhidridă ftalică se obțin cele mai bune proprietăți mecanice. Timpul de gelificare al copolimerilor, la temperatura camerei, variază de la 3 min la 3 ore, iar timpul de polimerizare de la 5 min la 30 min.

Utilizarea în cantități din ce în ce mai mari a stratificatelor de poliester-sticlă în aviație a contribuit la găsirea unor soluții pentru ameliorarea rezistenței la căldură și la flacără a poliesterilor. Important este ca un poliester aprins prin flacără să se stingă de la sine. S-au încercat cinci căi pentru reducerea vitezei lor de ardere prin: *1*) adăugare de umpluturi anorganice; *2*) adăugare de substanțe organice rezistente la ardere; *3*) prin modificarea chimică a acidului din poliester; *4*) prin modificarea chimică a monomerului folosit la întărire; *5*) prin combinarea chimică a unor compuși metal-organici cu poliesterul. În mod obișnuit, se folosește o combinare de cel puțin două din metodele arătate.

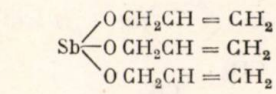
Cea mai activă dintre umpluturile anorganice este trioxidul de antimoniu, singur sau în amestec cu parafină clorurată. Capacitatea de stingere a parafinei clorurate se mărește prin adăugare de tricrezilfosfat, trifenilstibiu etc.

Modificarea acizilor se face obișnuit prin clorurare, de exemplu derivatul tetraclorurat al anhidridei ftalice, acidul monoclormaleic, acid hexaclorendometilen-tetrahidroftalic (aduct între hexaclorciclopentadienă și anhidridă-maleică):



Modificarea monomerului folosit la întărirea poliesterilor este de asemenea practicată; cele mai bune efecte de stingere se pare că le-a dat dialil-benzen-fosfonatul.

Dintre produșii metal-organici utilizați la combinarea chimică a poliesterilor, se menționează aloxidul de antimoniu



Poliesterii armați cu fibre sau țesături de sticlă sînt din ce în ce mai folosiți în tehnică, la confecționarea de obiecte cu rezistență mare și cu stabilitate bună la apă, intemperii, acizi și solvenți: piese pentru avioane și vagoane, bărci, acoperișuri pentru ateliere și sere, luminatoare, căptușeli de vase în industria chimică etc. Aceste multiple utilizări au fost posibile și datorită faptului că poliesterii se prelucrează la presiuni foarte mici, pentru că nu degajă la cald apă sau alți produși volatili, cum se întîmplă în cazul fenoplastelor și aminoplastelor.

Ca un lucru excepțional de interesant se menționează fabricarea unor matrițe bune conducătoare de căldură, prin șarjarea poliesterilor cu praf de aluminiu.

În sectorul electrotehnic, au început să se producă conductori electrici, care nu acumulează electricitate statică, prin incorporarea în poliesteri a unei mici cantități de negru de fum, în special negru de acetilenă. În ultimul timp s-au fabricat benzi de magnetofon din poliesteri. Astfel de benzi se fabricau înainte numai din acetat de celuloză și clorură de polivinil, față de care poliesterii au anumite avantaje: *1*) rezistență mai mare, care permite realizarea unor benzi foarte subțiri; *2*) nu sînt deteriorați de solvenții pentru lacuri; *3*) păstrează flexibilitatea și proprietățile mecanice într-un domeniu larg de temperatură. Ca dezavantaje se menționează: *1*) alungirea mare la rupere; *2*) inerția chimică care produce dificultăți în obținerea unei bune adeziuni a stratului de lac, și *3*) prețul actual relativ ridicat.

În sectorul agricol (zootehnic) s-au construit turnuri de siloz din poliesteri armați cu fibre de sticlă. Montarea corpului unui astfel de siloz necesită 6 om-ore, iar montarea acoperișului 16 om-ore. Din același material s-au făcut și silozuri cu autodeservirea animalelor.

Utilizarea poliesterilor armați în industria chimică a permis înlocuirea cu succes a metalelor neferoase și a aliajelor. Structura acestor stratificate trebuie să corespundă condițiilor de exploatare: agresivitatea substanțelor, temperatura de lucru, durata de folosire pînă la înlocuire (amortizare) etc. Această structură este influențată de mai mulți factori, și anume: *a*) natura fibrelor de sticlă utilizate la armare; *b*) natura materialului plastic; *c*) agentul de modificare (întărire); *d*) adeziunea materialului plastic la fibrele de sticlă; *e*) tehnologia de fabricare (temperatura și timpul de presare).

Din această enumerare de condiții rezultă că este necesară o examinare foarte atentă a calităților poliesterilor întăriți înainte de confecționarea unor utilaje corespunzătoare pentru o anumită fabricație de produse chimice.

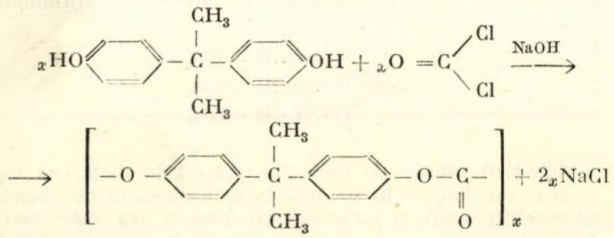
Folosirea umpluturilor granulare, lamelare sau fibroase la poliesteri permite modificarea proprietăților acestora în limite foarte largi și, în același timp, reducerea considerabilă a prețului de cost. Aceste calități vor contribui, desigur, la extinderea domeniilor de utilizare actualmente cunoscute.

II Poliesterii saturați

Din această categorie vor fi menționați numai *policarbonații*, o nouă grupă de poliesteri termoplastici sintetizați recent. Policarbonații au proprietăți fizico-mecanice așa de bune, încît pot înlocui metalele în multe din utilizările lor actuale. Ei întrunesc soliditatea și rezistența la șoc a nylonului cu rezistența la căldură și stabilitatea dimensională a fenoplastelor.

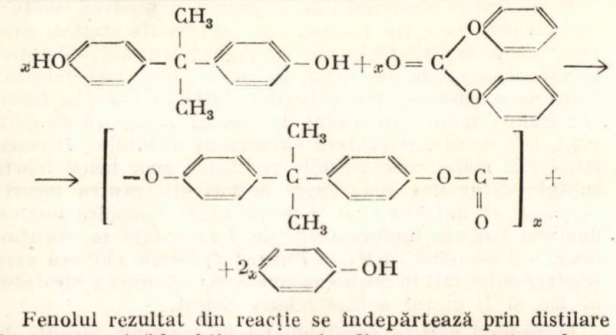
Acești poliesteri se obțin curent prin două procedee, care au un mecanism de reacție diferit de cel al poliesterilor saturați și nesaturați cunoscuți pînă în prezent.

1. *Procedeul prin fosgenare.* Se dizolvă un difenol într-o soluție apoasă de hidroxid de sodiu și se barbotează fosgen în cantitate careva mai mare decît echimoleculară; reacția se efectuează la temperatura de 20—30°C



Policarbonații cu greutate moleculară mică se transformă în polimeri cu greutate moleculară peste 200 000, prin adăugarea unor catalizatori. Acești poliesteri se folosesc la fabricarea foliilor electroizolante turnate din soluții și livrate sub denumirea de „Makrofol" sau se granulează pentru prelucrarea ca material termoplastic.

2. *Procedeul prin reesterificare.* Se topesc cantități echimoleculare de difenol A și difenilcarbonat și se reesterifică în absența aerului, între 150 și 300°C, în prezența unor catalizatori de esterificare:



Fenolul rezultat din reacție se îndepărtează prin distilare în vacuum pînă la obținerea unui polimer cu greutate moleculară corespunzătoare pentru prelucrare prin injecție sau extrudere.

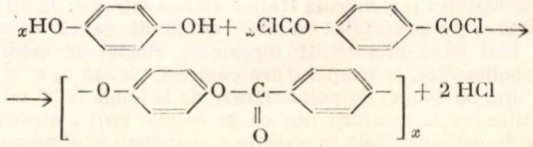
Materialul livrat sub numele de „Makrolon" are proprietăți fizico-mecanice și electrice superioare termoplastelor cunoscute. Acest polimer este rezistent la oxidare pînă la circa 120°C. (este deci sterilizabil), nu are miros și gust, nu este toxic. Are o foarte slabă curgere la rece, chiar la solicitări mari și o bună stabilitate la apă, acizi minerali, substanțe oxidante și reducătoare, soluții de săruri, grăsimi, benzină etc. Unele tipuri de Makrolon au o bună comportare chiar atunci cînd sînt utilizate la temperaturi de peste 200°C. Transmisia luminii este circa 90% la foile mai subțiri; este probabil că se vor obține și produse clare ca sticla. Acești poliesteri se folosesc curent fără adaos de plastifianți, deși sînt compatibili cu mulți din plastifianții obișnuiți. Se dizolvă în clorură de metilen, ciclohexanonă, dimetil-formamidă și crezol; sînt greu solubili în esteri, cetone și hidrocarburi aromatice. Nu rezistă deloc la alcalii, amoniac și amine, deci au o stabilitate chimică inferioară poliamidelor.

Policarbonații se prelucrează ușor prin injecție, extrudere și prin suflare. Singura condiție care se cere pentru a fabrica obiecte fără defecte este lipsa completă a apei din policarbonați; urme de apă produc o degradare prin saponificare. Din acest motiv, ei se livrează în ambalaje perfect etanșate, care se deschid numai înainte de utilizare. Temperatura de prelucrare este de 240—300°C; pentru scurt timp, se admite chiar pînă la 340°C. Din policarbonați se fabrică tuburi, profile, plăci, folii etc.; se admite adăugarea de deșeuri din același material, în proporție de 10—20%. Astfel de produse pot fi găurite, frezate, tăiate, ștanțate, polizate etc. Foile pot fi sudate cu aer cald, folosind o sîrmă de sudură din policarbonat uscat. Lipirea obiectelor din policarbonați cu ajutorul solvenților este destul de dificilă.

Utilizările policarbonaților sînt extrem de variate, datorită însușirilor lor excepționale. Astfel, se produc piese pentru mașini de scris și de calculat, roți dințate, capsulări pentru motoare, ventilatoare, discuri de patefon, veselă de tot felul, ambalaje, corpuri de iluminat, vizori, ustensile medicale, carcase pentru acumulatori, piese pentru electrotehnică și pentru industria optică etc.

Un alt produs pe bază de policarbonați este și „Lexanul", care are proprietăți asemănătoare cu Makrolonul: rezistență la întindere 560—840 kg/cm²; rezistență la încovoiere 770—910 kg/cm², la compresiune 770 kg/cm²; punct de înmuiere 200—300°C, foarte bună stabilitate la hidroliză, îmbătrînire la căldură și oxidare, absorbție de apă 0,15%, în aer cu 50% umiditate relativă și 0,35% prin imersie în apă timp de 28 zile. Proprietățile electrice sînt, de asemenea, bune: constantă dielectrică 3,17 la 60 Hz, factor de pierdere dielectrică 0,0009 la 60 Hz, rezistivitate transversală $2{,}1 \times 10^{16}$ ohmi. cm.

O altă metodă de obținere a policarbonaților constă în condensarea clorurilor acizilor dicarboxilici cu difenoli; reacția se conduce la 120—230°C în mediu de solvent sau în topitură (cazul poliesterilor *o, o'* -dioxidifenilului) și în curent de azot. Ca acizi dicarboxilici s-au folosit acidul tereftalic sau izoftalic:



Temperatura de topire a acestor poliesteri depinde mult de structura catenei polimerului. Cea mai mare temperatură de înmuiere o are poliesterul hidrochinonei cu acidul tereftalic, care nu se topește pînă la 500°C. Temperatura de înmuiere depinde, de asemenea, de poziția grupelor funcționale în dioli.

Poliesterii acidului tereftalic și izoftalic cu dioli aromatici sînt foarte greu solubili în benzen, dicloretan și crezoli.

În tabela 1 se indică unele proprietăți ale poliesterilor, în comparație cu ale altor polimeri.

Domeniile de utilizare ale policarbonaților, atît în industria materialelor plastice, cît și a lacurilor, vor crește mult datorită proprietăților fizico-mecanice excepțional de bune și a ușurinței cu care se prelucrează.

Tabela 1

PROPRIETĂȚILE FIZICE, MECANICE ȘI ELECTRICE ALE UNOR MATERIALE PLASTICE NEARMATE ȘI ARMATE CU FIBRE DE STICLĂ

Tipul de material plastic	Nearmate					Armate				
	Poliesteri	Policarbonați *)	Rășini epoxi	Rășini fenolice	Siliconi	Poliesteri	Rășini epoxi	Rășini fenolice	Rășini melaminice	Siliconi
Greutatea specifică, g/cm³	1,20	1,20	1,12	1,3	1,85	1,85	1,9	1,8	1,9	1,15
Rezistența la încovoiere, kg/cm²	1 100	1100—1 200	1300	700	700	4 000	5 000	3 900	3 000	2 500
Rezilienta, kgcm/cm²	8	15—25	17	10						
Rezistența la întindere, kg/cm²	500	625	800	500		2 800	3 900	2 800	2 100	2 500
Modul *E*, kg/cm².10⁶	0,2	0,02—0,025	0,3	0,5		0,0002	0,00028	0,00024	0,00013	0,00017
Rezistența la compresiune, kg/cm²	1 000	840	1 200	750		2 500	3 800	3 000	3 000	2 300
Constanta dielectrică	3,7	3	3,8	7	3	7	4,9	4,5	5,0	4,0
Factor de pierdere dielectrică, tg δ	0,02	0,0005	0,01	0,1	0,02	0,01	0,02	0,01	0,05	0,005
Rezistență specifică, Ω cm	10^{13}	4.10^{15}	10^{16}		10^{14}					
Rezistență la suprafață, Ω	10^{12}	8.10^{12}	10^{12}	10^{12}						
Rezistență la străpungere, kV/mm	9	> 100 a	35 a	10	55 b	7	11	8	10	13
Absorbția de apă, %	0,4	0,35	0,2	0,2	0,1	0,2	0,2	0,5	1,5	0,2

*) = produsul „Makrolon"; *a* = 0,05 mm grosime; *b* = 2 mm grosime.

CONTRIBUŢII LA PROCESUL DE STABILIZARE AL POLIMERILOR CLORVINILICI

Ing. I. N. Pop, ing. I. A. Mayer şi ing. Şt. D. Grigorescu
Fabrica chimică „Dermatina" Timişoara

Problema procesului de stabilizare, pentru industria prelucrătoare de răşini clorvinilice, este de mare importanţă din punct de vedere calitativ şi economic. Procesul de descompunere a acestor răşini a fost obiectul unor numeroase lucrări ştiinţifice, ca de altfel şi modul de acţionare a stabilizatorilor.

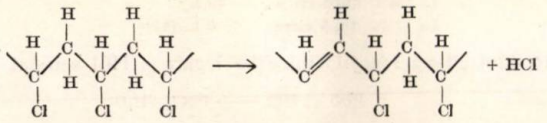
În cele ce urmează se dă o sinteză generală din lucrări străine şi cercetări proprii, cu privire la procesul de descompunere, factorii care îl influenţează, modul de comportare a stabilizatorilor organostanici, metalici etc., indicînd căi noi pentru recunoaşterea şi determinarea reacţiilor chimice presupuse, precum şi cîteva din rezultatele obţinute, insistînd asupra celor mai caracteristice.

Descompunerea clorurii de polivinil

Ştim că în timpul prelucrării, clorura de polivinil suferă o degradare prin descompunerea sa sub influenţa căldurii şi a luminii. Procesul de descompunere este, fără îndoială, foarte complex şi se petrece concomitent prin mai multe reacţii. Procesul, lent la temperaturi de 100—130°C, este mai accentuat o dată cu creşterea temperaturii la 150—170°C, iar peste aceste limite se produce brusc, într-un timp limitat.

Descompunerea se manifestă prin degajarea unei cantităţi de HCl şi prin închiderea culorii răşinii, de la alb la galben-brun roşcat sau la negru. În acelaşi timp materialul se rigidizează şi pierde din proprietăţile sale mecanice, iar solubilitatea sa în anonă scade.

Primul semn al unei schimbări este scindarea HCl (parţial), fapt dovedit în mod simplu, prin absorbţia acidului clorhidric care se degajă la încălzirea CPV-ului. Reacţia se petrece astfel :



Scindarea primei molecule de acid clorhidric se produce mai greu şi are loc în punctele de neregularitate, la catenele laterale ale macromoleculei de CPV, la atomul de carbon de care este legat clorul. Aceste neregularităţi sînt foarte frecvente la tipurile comerciale de CPV. Ele pot ajunge pînă la 10—20 atomi de carbon. Numărul acestor catene depinde de condiţiile în care are loc polimerizarea.

Alte neregularităţi structurale sînt condiţionate de proporţiile reduse ale configuraţiilor nesaturate. Aproximativ 60% din macromolecule sînt nesaturate la capete. Aici reacţia de scindare a HCl porneşte din punctele de ramificaţie şi de la legăturile duble, care sînt două locuri foarte sensibile

Exemple:

$-CH_2-CHCl-CH_2-CHCl-$ structură regulată,

$-CH(-H-C(-H)(-Cl)-)-CHCl-CH=CH_2$ structură neregulată,

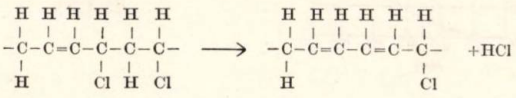
$-CHCl-CH_2-C(-CH_2-Cl)-CH_2-CHCl-$ structură neregulată.

Este evident că asemenea configuraţii sînt mai puţin stabile şi mai uşor accesibile unei scindări progresive a acidului clorhidric, decît o combinaţie saturată cu catena dreaptă.

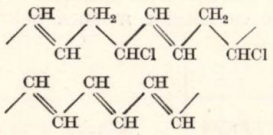
Mai există resturi de agenţi chimici din timpul polimerizării, grupe de esteri provenite din reacţiile de întrerupere, care de asemenea se pot considera ca neregularităţi structurale şi care acţionează similar.

Se mai bănuieşte de asemenea şi prezenţa neregularităţilor din cauza unei adiţii „cap la cap" în timpul procesului de polimerizare, fără a fi demonstrate în mod experimental, pînă în prezent.

Am menţionat că primul semn al procesului de descompunere este scindarea acidului clorhidric. După scindarea primei molecule, dubla legătură formată uşurează scindarea HCl la grupul învecinat al unităţii structurale, printr-o reacţie de activare alilică, astfel încît ia naştere un sistem de duble legături conjugate :



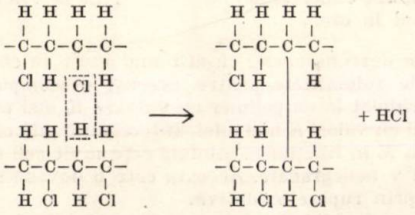
Această reacţie poate merge în continuare, formînd structuri polienice de tipul :



În cazul scindării incomplete a cantităţii de HCl, evident că acest lanţ de duble legături conjugate nu este continuu în toate macromoleculele.

Uşurinţa cu care se scindează HCl, după formarea primei duble legături, într-un lanţ molecular datorită activării alilice, a dus la denumirea de reacţie tip „fermoir".

Se mai discută formarea unor eventuale legături transversale între două catene vecine, prin eliminarea HCl :



Factorii care influenţează stabilitatea

Există o serie întreagă de factori, care la prelucrarea şi folosirea practică a CPV-ului, influenţează foarte mult stabilitatea sa.

În primul rînd, dublele legături ale polienelor uşurează reacţia acestora în atmosfera cu oxigen, în special sub influenţa luminii şi la iradierea cu lumină de undă scurtă. Oxidarea [19] la dublele legături poate provoca ruperea catenei, obţinîndu-se compuşi cu o greutate moleculară mai mică şi care au grupa cetonică —C=O. S-a mai dovedit formarea peroxizilor. La fel este posibilă participarea O_2 la legăturile transversale, formînd punţi de oxigen [6]. Absorbţia oxigenului este uşurată de prezenţa unor ioni metalici, în special a metalelor grele de tipul Fe, Cr, Mn, chiar în proporţii mici (0,001%).

În atmosferă de N_2, scindarea HCl se face mult mai încet. Faptul se poate verifica cu o folie cufundată un anumit timp într-o baie de parafină la 175°C. Folia este mai puţin colorată în partea care a fost introdusă în parafină şi mai intens descompusă în partea care a fost în contact cu aerul.

Razele ultraviolete din lumina solară influenţează degradarea. Aceasta este mai mult superficială, rezultînd anumite produse opace din substanţe iniţial transparente.

La prelucrarea clorurii de polivinil se folosesc deseori ca adaosuri plastifianţi, pigmenţi, diferiţi ingredienţi, lubrifianţi etc. Unii dintre aceştia, prin proprietăţile lor, reduc stabilitatea polimerului.

Yamaguchi a constatat că pe lîngă HCl, în timpul descompunerii CPV-ului se degajă şi o cantitate de H_2O [3] datorită în parte reacţiilor de oxidare.

Ca o consecinţă a descompunerii şi a ruperii catenelor prin degradare oxidativă, se micşorează rezistenţa mecanică a materialului.

De asemenea, se produce o rigidizare a materialului plastifiat, datorită formării sistemului polienic, mai rigid, cu duble legături mai puţin mobile, cît şi legăturilor transversale care dau masei plastice o structură reticulară. Această rigidizare nu trebuie confundată cu aceea produsă prin migrarea şi volatilizarea plastifianţilor din CPV moale [1]. Din aceleaşi motive solubilitatea răşinii clorvinilice în ciclohexanonă

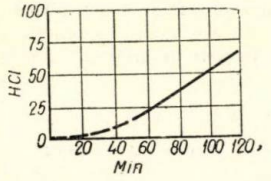


Fig. 1. HCl scindat în timp, la 180°C, dintr-un gram de CPV.

scade [2] pînă la zero, în cazul unei descompuneri extreme. Dar chiar şi în acest caz descompunerea nu se face într-un paralelism perfect cu scăderea gradului de solubilitate şi, ca atare, nu poate constitui o măsură pentru determinarea

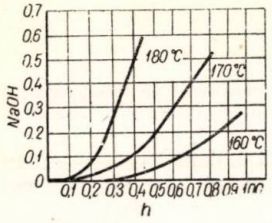


Fig. 2. NaOH neutralizat cu HCl scindat raportat la timpul în ore.

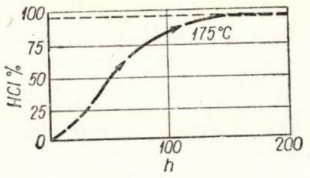


Fig. 3. Curba medie a scindări HCl la 175°C.

gradului de descompunere, cu atît mai mult cu cît scăderea gradului de solubilitate pentru aceeaşi descompunere este mult mai ridicat la un polimer cu valoare K mai mare, decît la polimerii cu valori K mai mici. Interesantă este constatarea că valoarea K în fracţiunea solubilă este mult mai mică decît aceea a CPV nedegradate. Aceasta este o dovadă a scurtării catenelor prin rupere oxidativă.

Cantitatea de HCl degajat, considerată iniţial ca măsură a stabilităţii, creşte cu ridicarea temperaturii şi a duratei solicitării termice (fig. 1).

La începutul încălzirii este o perioadă în care HCl este degajat foarte slab. Apoi, deodată degajarea creşte rapid, după pornirea reacţiei „fermoir".

În fig. 2 se reprezintă efectul temperaturii prin absorbţia [10] HCl degajat în HOH (prestabilizat) la CPV cu valoare $K = 69$.

Diagrame similare se pot obţine prin determinări conductometrice, respectiv pH — metrice. Aceste măsurători de absorbţie se pot aplica, însă, mai bine la clorura de polivinil sub formă de pulbere.

În cazul unei descompuneri la 175°C se obţine următoarea diagramă [11] în funcţie de temperatură şi timp, exprimîndu-se HCl scindat, în procente, din totalul posibil.

Creşterea bruscă a degajării HCl nu se datoreşte numai efectului autocatalitic de scindare a acestui acid, cum s-a presupus în trecut, ci mai degrabă formării primelor duble legături, care uşurează descompunerea în continuare. S-a dovedit experimental că efectul autocatalitic al HCl este redus [7]. De altfel, din forma curbei de scindare a HCl (fig. 1 şi 2) rezultă acelaşi lucru, curbele urmînd să aibă o altă formă în cazul autocatalizei pure. Totuşi, HCl în cantităţi mai mari are un efect de activator al descompunerii.

Pentru a se măsura mai precis HCl format la descompunere se folosesc metode în care se titrează atît HCl degajat efectiv, cît şi cel rămas nedifuzat în peliculă.

Din cele de mai sus, rezultă că, pentru a putea aprecia efectul de stabilizare — care este rezultatul unor fenomene foarte complexe — nu este satisfăcătoare nici una dintre metodele care determină numai un anumit parametru. Cea mai adecvată metodă pentru scopuri practice este determinarea colorării sub influenţa temperaturii şi a luminii, ţinînd seamă de complexitatea fenomenului de colorare. Această metodă cere însă o anumită experienţă din partea observatorului.

Mai amintim şi influenţa favorabilă sau nefavorabilă pe care o pot exercita diferiţi plastifianţi la diferite grade de plastifiere [8] asupra stabilităţii clorurii de polivinil.

Procesul de descompunere este însă în funcţie şi de tipul CPV, unele tipuri descompunîndu-se mai uşor, iar altele mai greu.

Dintre sorturile CPV comerciale, cele mai stabile sînt cele cu un procent mic de catene laterale, de duble legături şi de impurităţi, cum şi acelea al căror conţinut în clor este cuprins în limitele indicate, respectiv tipurile de CPV liniare [9].

Din cele descrise se constată că stabilitatea CPV ca atare este prea mică, de unde rezultă necesitatea stabilizării ei, prin adaosuri de diferiţi stabilizatori, pentru a putea fi prelucrată. Astfel, se pot obţine rezultate foarte bune acţionîndu-se asupra punctelor slabe ale moleculei, puncte de la care pornesc reacţiile de descompunere.

Stabilizatori

O grupă de substanţe auxiliare ale industriei prelucrătoare de mase plastice o formează stabilizatorii (catalizatori negativi, inhibitori) care, deşi este necesară în cantităţi mici, reprezintă totuşi o importanţă deosebită în acest domeniu.

Adaosul de stabilizatori în proporţie de 0,3 — 5% îmbunătăţeşte considerabil comportarea răşinilor clorvinilice la căldură şi la iradiaţii.

Prin amestecuri cu stabilizatorii cei mai indicaţi se poate obţine, de exemplu, la un CPV de tip „K" pentru cabluri, ca începutul descompunerii să aibă loc astfel :

La 100°C după circa	2 000 h,
La 130°C după circa	350 h,
La 150°C după circa	40 h,
La 175°C după circa	6 h. [11]

Redăm cîteva reacţii tipice de legare a HCl scindat [3] :

Litargă : $PbO + 2\,HCl \longrightarrow PbCl_2 + H_2O$

Stearat de calciu : $Ca(C_{17}H_{35}COO)_2 + 2\,HCl \longrightarrow CaCl_2 + C_{17}H_{36}COOH$

Dilaurat de dibutilstaniu :

$$(C_4H_9)_2Sn(C_{11}H_{23}COO)_2 + 2\,HCl \longrightarrow$$

$$\longrightarrow (C_4H_9)_2SnCl_2 + 2\,C_{11}H_{23}COOH$$

În cazul CPV, stabilizatorul trebuie să aducă macromolecula într-o stare cu tendinţă minimă de scindare a HCl [10]. Aceasta se realizează prin legarea dublelor legături cu compuşii dienofili prin radicalii liberi în cazul compuşilor organo-stanici, prin absorbţia luminii cu lungime de undă scurtă.

Mecanismele de stabilizare mai interesante vor fi amintite la tratarea stabilizatorilor respectivi. Cunoscînd cauzele şi căile descompunerii clorurii de polivinil, mecanismul de acţiune a diverşilor stabilizatori devine mai uşor de înţeles.

Condiţiile ce se impun unui stabilizator sînt următoarele :

— efect acceptor de HCl ;
— efect reactiv dienofil ;
— acţiune antioxidantă ;
— absorbţia razelor ultraviolete ;
— acţiune de tamponare ;
— indicele de refracţie egal sau apropiat de al polimerului ;
— toxicitate ;
— factor de pierdere dielectrică mic ;
— capacitate de curgere bună ;
— lipsa mirosului ;
— dispersibilitate uşoară ;
— compatibilitate bună ;
— preţ scăzut etc. [11].

Evident că nu există nici un stabilizator care să aibă toate aceste caracteristici şi nici chiar pe toate cele de bază. Din

acest motiv, în practică se folosesc stabilizatori anumiți pentru obținerea efectului dorit, în funcție de utilizarea ulterioară a produsului finit. Cu amestecuri de mai multe feluri de stabilizatori se obțin concomitent mai multe efecte, iar rezultatele sînt mai bune.

Un fenomen interesant în domeniul stabilizatorilor este sinergismul. Doi stabilizatori asemănători în amestec (de exemplu, stearat de cadmiu și de bariu) produc un efect de stabilizare mult superior celui obținut prin folosirea lor separată în aceeași proporție. Se presupune că cei doi stabilizatori au capacitate diferită de a reacționa, cel mai activ blocînd reacțiile inițiale de degradare, iar celălalt continuîndu-și acțiunea sa, în timp mai îndelungat. Nu se cunoaște exact mecanismul efectului sinergetic. Efectul sinergetic propriu-zis se poate ameliora prin coprecipitarea cationilor respectivi, în cazul de față (Cd^{2+} și Ba^{+}).

Se folosesc următoarele categorii de stabilizatori:

1. Stabilizatori anorganici.
2. Stabilizatori metalici:
   a) săpunuri metalice,
   b) compuși organo-stanici.
3. Stabilizatori organici.
4. Stabilizatori auxiliari.

1. Stabilizatorii anorganici [9] sînt combinații ale metalelor din grupele I, II și IV ale sistemului periodic Na, Ca, Ba, Cd, Sn, Pb.

Carbonatul de sodiu (Na_2CO_3) se folosește în proporții de circa 0,3—0,5% în CPV. Absoarbe bine HCl este însă higroscopic și dă produse poroase.

Silicații, fosfații, pirofosfații de sodiu, sînt și ei higroscopici și au acțiune dispersantă.

Litarga absoarbe bine HCl, dar reacționează ușor cu plastifianții.

Fosfitul bibazic, ortosilicatul și ftalatul de plumb au efect de stabilizare foarte bun. Toxicitatea lor însă face să fie utilizați mai mult în sectorul electric și tehnic. Cel mai bun dintre ei este fosfitul bibazic.

2.a. Săpunuri metalice. Se folosesc în special săpunurile metalice de calciu, bariu, plumb, cadmiu, în proporții de 2—2,5% față de CPV. Acizii organici alifatici utilizați au 10—20 atomi de carbon, în medie 12—16 C, de exemplu: acizii stearic, ricinoleic, lauric, palmitic etc.

Mecanismul de stabilizare a săpunurilor metalice nu este complet cunoscut. Prin acceptarea HCl se formează cloruri stabile — în acest caz contează cationul metalic. Anionul imprimă alte proprietăți ca: rezistență la apă, transparență, miros, compatibilitate etc. Rezistența la apă scade cu micșorarea greutății moleculare a radicalului acid.

Se pot enumera ca săpunuri de plumb: stearatul de plumb, stearatul bazic de plumb, ricinoleatul de plumb și săpunul de plumb al acizilor grași C_{12}—C_{16}. Menționăm și aici efectul sinergetic bun, în cazul a două săpunuri de plumb cu radical acid diferit. Săpunurile de plumb fiind toxice, se folosesc în special în sectorul tehnic, fiind foarte ieftine.

Săpunurile de bariu: stearat și ricinoleat. Acesta din urmă imprimă o transparență bună produselor. Dau un sinergism foarte bun cu săpunurile de cadmiu.

Săpunurile de cadmiu singure trebuie folosite cu prudență, deoarece colorează polimerul în brun după un anumit timp, chiar dacă inițial au dat rezultate bune. Compușii cadmiului se folosesc pe scară mare în amestecurile sinergetice cu bariu. Săpunurile de cadmiu au un efect de albire și stabilitatea la lumină este bună.

Săpunurile de calciu: stearatul și ricinoleatul de calciu au efect mai slab, dînd o coloratie roz produselor descompuse. Fiind netoxice se folosesc în sectorul alimentar.

Stearații de aluminiu, zinc, stronțiu, staniu, singuri au efecte relativ slabe. De aceea se folosesc în amestecuri sinergetice. Stearatul de zinc de exemplu are inițial un efect bun, avînd și un efect de albire [18] a CPV, dar după formarea $ZnCl_2$ degradarea se produce violent, trecerea la albnegru făcîndu-se aproape instantaneu.

Cu privire la influența anionului s-a constatat în cazul săpunurilor de bariu că efectul stabilizator variază pentru diferiți radicali acizi cu același număr de atomi de carbon, după cum urmează:

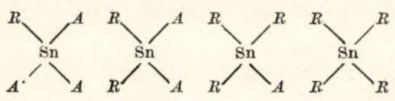
- acid stearic $CH_3(CH_2)_{16}-COOH$;
- acid oleic $CH_3(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$;
- acid hidroxistearic $CH_3(CH_2)_{15}-CH(OH)-COOH$;
- acid ricinoleic $CH_3(CH_2)_5-CH(OH)-CH_2-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$;

ricinoleatul avînd efectul cel mai bun. Rezultă de aici că dubla legătură $-C=C-$ și gruparea $-OH$ au o influență favorabilă asupra stabilizării. Se constată un sinergism dublu și în cazul amestecurilor de dilaurat și ricinoleat de cadmiu și bariu, afară de sinergismul anionic observat la săpunurile de plumb.

Deoarece clorurile metalice dau opacitate produselor finite, se adaugă compuși chelanți pentru a îmbunătăți efectul de stabilizare. Rășinile epoxi, compușii fosforului trivalent și agenții chelanți sînt stabilizatori auxiliari.

Săpunurile metalice au și un efect lubrifiant [11]; unele au chiar efect de plastifianți secundari ca, de exemplu, ricinoleații. Acțiunea săpunurilor metalice a fost întărită și prin adaos de ftalimidă [4].

2.b. Compușii organo-stanici. Acești compuși au o eficacitate mult mai mare decît stabilizatorii clasici. Constau din săpunuri alchil-metalice și conțin 1—4 grupe organice „*R*" legate direct de staniu prin covalențe:



unde *R* este un radical alifatic sau ciclic și *A* este un grup electronegativ care conține halogen, oxigen, sulf, azot etc.

Stabilizatorii de staniu au eficacitate contra luminii și în special a căldurii, fiind suficiente cantități mai mici decît la ceilalți stabilizatori: circa 1—2%. Polimerii stabilizați sînt transparenți, fără transsudări de stabilizatori care, practic, nu sînt stabilizatori toxici [9]. Eficacitatea cea mai mare o au combinațiile de dialchilstaniu, cei mai folosiți fiind dilauratul de dibutil-staniu și dimaleatul de dibutilstaniu, care dau filme calandrate perfect transparente. Dimaleatul conține anionul reactiv dienofil al acidului maleic și se adiționează la sistemul cromofor de duble legături conjugate, după cum s-a arătat mai sus.

S-a dovedit cu ajutorul atomilor de carbon marcați, că la încălzire se formează radicali liberi butil care reacționează cu moleculele de polimer deteriorat, stabilizîndu-le. De asemenea, reacționează probabil cu oxigenul și cu grupele cromofore reactive. Stabilitatea la cracare a grupelor alchilice trebuie să fie în concordanță cu temperaturile de descompunere a polimerului.

Au fost preferați stabilizatori cu diferiți anioni și grupe alchil, de exemplu: butil, hexil, octil, etilhexil, 3, 5, 5,-trimetilhexil și s-a constatat că toxicitatea scade cu lungimea grupei alchil.

Dacă combinațiile de staniu conțin sulf bivalent legat de staniu, ele permit prelucrarea în condiții foarte grele, de exemplu presarea prin injecție a CPV dur. Pot da naștere unui miros neplăcut din cauza formării mercaptanilor și prin grupele — SH devin antioxidanți puternici. Mercaptanii se formează probabil din mercaptide ale staniului cu HCl. Sînt oxidate la disulfuri de către O_2 fiind posibilă o reacție cu dublele legături [3]. Ca exemple se pot cita dicarbobutoximetilmercaptida de di-*n*-octilstaniu și dicarboisooctoximetilmercaptida de di-*n*-octilstaniu [11].

La folosirea acestor combinații se ia în considerare dezavantajul mirosului, prețul relativ ridicat, cît și faptul că nu se pot folosi împreună cu stabilizatori de cadmiu sau bariu, deoarece s-ar putea colora materialul prin sulfurile ce s-ar forma. Stabilizatorii organo-stanici se folosesc în combinație cu stabilizatori auxiliari, de exemplu cu rășini epoxidice și cu unele săpunuri metalice. Stabilizatorii organo-stanici sînt mult mai eficienți decît cei de plumb, acționînd și ca plastifianți [5].

3. Compuşii organici. Aceştia prezintă anumite avantaje, însă nu au toate caracteristicile ce se cer unui stabilizator. De aceea, pentru a se obţine efecte bune se folosesc în amestecuri. Astfel, antioxidanţii buni permit colorarea răşinii, totuşi ei trebuie folosiţi concomitent cu un neutralizant al HCl.

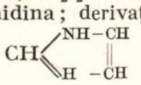
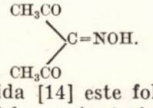
Aminele sînt antioxidanţi buni, dar neutralizanţi slabi ai HCl, datorită instabilităţii clorhidraţilor care se formează. Este deci necesară adăugarea unor neutralizanţi puternici. Se pot cita următoarele combinaţii importante:

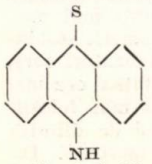
Ureea şi derivaţii săi monofenilureе [2] şi difenilureе şi mai rar *N*-*N'*-di-*p*-etoxifenilureе şi *N*-*N'*-di-carbetoxi-isopropenilureе. Derivaţii [15] au acţiune stabilizantă mai bună.

Tioureea şi derivaţii săi aliltioureea, monofeniltioureea şi difeniltioureea sau tiocarbanilida C_6H_5-HN-CS-NH-C_6H_5, care este cea mai folosită la prelucrarea CPV rigid. Se evită amestecul cu stabilizatori de plumb sau cadmiu. Se recomandă folosirea sărurilor alcaline şi alcalino-teroase [14], de asemenea amine sau carbamide cu H mobil, înlocuibil cu alcalii [10].

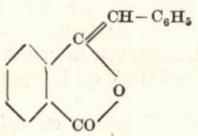
Amine cu efect puternic antioxidant sînt: beta-naftilamina, fenil-beta-naftilamina, *p*-fenilendiamina şi urotropina. Se folosesc de asemenea cu neutralizanţi.

Aminoacizii, ca de exemplu: glicocolul H_2N-CH_2-COOH, alanina $CH_3-CH(NH_2)-COOH$ şi leucina $(CH_3)_2CH-CH_2-CH(NH_2)-COOH$, au efecte mai slabe.

Se mai pot aminti [14]: guanidina $(NH_2)_2C=NH$ şi derivaţii ca difenilguanidina, aminoguanidina; derivaţii etilen-iminici $CH_2=C=N-R$, imidazol  , diacetilmonoxima  .

Diciandiamida [14] este folosită pe scară mare şi are un efect bun. Se folosesc şi esteri ai aminoalcoolilor, endometilenhexahidroftalatul de monoetanolamină. La fel fenotiazinele  , hidroxichinolina; acestea din urmă fiind puţin volatile.

Succinimida şi mai ales ftalimida se folosesc în amestecuri sinergetice cu săpunurile metalice; se obţin amestecuri sinergetice bune cu stearaţii de plumb şi benzal-ftalidă



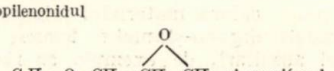
apoi cu combinaţiile metalelor alcaline sau alcalino-teroase şi amine aromatice sau derivaţi alcoxi.

O clasă de antioxidanţi foarte buni sînt, pe lîngă derivaţii tiocarbanilidei, şi sulfurile de alchil, aril sau alcoxi şi unele disulfuri, alchilmercaptanii şi mercaptolii [16]. Antioxidanţi cunoscuţi sînt şi alchil fenolii, folosiţi în combinaţie cu alţi compuşi organici, pentru a se obţine un efect de stabilizare mai bun (2,2-metilen-bis-4-metil-6-butil-fenol).

4. Stabilizatorii auxiliari. Dintre aceştia fac parte, ca grupe principale, derivaţii epoxidici [15] agenţii de chelaţie şi de complexare.

Derivaţii epoxidici [21] prezintă avantajul unei absorbţii uşoare a HCl, transparenţă, solubilitate în plastifianţi şi punct de fierbere ridicat.

Exemple: fenozipropilenonidul



şi epoxifenol.

Se mai folosesc derivaţi ai etilenoxidului, glicidileteri ai dietilenglicolului şi glicerinei.

Răşinile epoxi îngălbenesc slab polimerul, prezintă o slabă toxicitate care depinde de poziţia grupei epoxi şi de natura radicalului pe care este grefată, aromatic sau alifatic. Sînt numai stabilizatori auxiliari, deoarece epiclorhidrina formată prin adiţia HCl nu este stabilă. Din acest motiv nu se folosesc decît rareori singuri, ci în amestecuri sinergetice cu stabilizatori organici sau metalici, şi anume cu răşini epoxi cu stabilizatori de bariu, cadmiu, plumb, cu triaril-fosfiţi şi săpun metalic, cu săpunuri de stronţiu şi maleaţi de alil, cu esteri glicidici organici sau cu laureat de dibutilstaniu. Aceşti stabilizatori se găsesc în comerţ sub formă de amestec.

Plastifianţii epoxidici [16] sînt esteri ai acizilor graşi alifatici nesaturaţi, inelul epoxi formîndu-se la dubla legătură. Pe lîngă acţiunea de plastifiere au şi o acţiune de stabilizare.

Agenţii de chelaţie şi produşii de tamponare au acţiune de complexare a clorurilor metalice şi acţiune de antioxidanţi, de ameliorare a transparenţei, folosindu-se compuşi ai fosforului trivalent, alchilfosfiţi, derivaţi ai tioureei, mercaptobenzotiazol, sulfuri de dialchil şi de diaril sau compuşi care există în două forme tautomere.

5. Stabilizatorii pentru lumină. Dintre aceştia foarte buni sînt: salicilaţii, benzoaţii şi derivaţii hidroxibenzofenonei. Aceştia acţionează ca ecrane pentru radiaţiile ultraviolete pe care le absorb. Ei trebuie să fie dispersabili în polimeri şi compatibili, rezistenţi la prelucrare şi la extracţii. La absorbţia radiaţiilor contribuie dublele legături, ca de exemplu $-C=C-$ şi grupele cromofore $-C=O$, $-C=S$, cum şi grupele hidroxil, carboxil, amino şi sulfonice, care măresc capacitatea de absorbţie a nucleului aromatic.

Stabilizatorii pentru lumină citaţi mai sus se folosesc în combinaţie cu săpunuri metalice, răşini epoxi. Pigmenţii au uneori şi ei au o secţiune de protecţie contra luminii. Unii esteri plastifianţi au şi o acţiune de stabilizare; de exemplu butilacetilricinoleatul, ricinoleaţi de polialcooli, esteri şi alcoxiesteri ai acizilor maleic şi fumaric, oleaţi, esteri ai acizilor polibazici etc. Importanţi sînt unii poliesteri, respectiv poliesteri nesaturaţi, care în multe cazuri pot fi folosiţi ca plastifianţi polimeri.

Pentru scopurile care necesită produse netoxice, ambalaje vase alimentare etc. se folosesc stabilizatori atoxici [13], dintre care sînt admişi cei de zinc, sodiu, potasiu, calciu, aluminiu, în special stearaţi. Se pot utiliza şi fosfaţi, oleaţi, ricinoleaţi şi stearaţi de calciu $CaCO_3$, stearaţi de zinc şi magneziu, citraţi, glicerofosfaţi, care se folosesc pentru scopuri strict alimentare.

Pentru stabilizatorii organo-stanici nu s-a dovedit toxicitatea şi nici atoxicitatea. Totuşi, combinaţiile de di-*n*-octilstaniu se afirmă că nu au acţiune toxică perorală pentru mamifere, contrar celor de dibutilstaniu. Pentru admiterea unui stabilizator pe lista celor atoxici este necesară o experimentare şi observaţie îndelungată şi atentă.

Afară de compuşii enumeraţi mai există o diversitate de produşi organici folosiţi ca stabilizatori, ca antioxidanţi pentru ameliorarea transparenţei etc.

În general, eficacitatea stabilizatorilor trebuie privită în raport cu stabilitatea specifică a şarjei de CPV. Un stabilizator poate fi activ pentru o şarjă de CPV şi să devină inactiv la altele.

Partea experimentală

Indicaţiile de mai sus s-au verificat în laborator, folosindu-se metoda cea mai concludentă de apreciere a stabilităţii.

După cum s-a văzut, metodele de dozare a HCl, metodele de măsurare a solubilităţii, a rezistenţei şi celelalte metode nu sînt exact concludente, deoarece nu există o corelaţie precisă între aceşti indici şi între gradul de descompunere, respectiv stabilitatea polimerului. În consecinţă, aceste metode se aplică unor domenii mai restrînse de utilizare. Indiciul cel mai concludent pentru aprecieri practice este colorarea unei folii de răşină. Pe această cale, cu oarecare experienţă, se pot deduce — folosindu-se metode comparative — aprecieri asupra stabilităţii, asupra omogenităţii şi transparenţei peliculei.

În laboratorul Fabricii chimice „Dermatina" se fac cercetări în acest domeniu de mai mulţi ani. Astfel, s-au încercat diferiţi stabilizatori şi, în special, săpunuri metalice, la diverse

temperaturi şi în timpi diferiţi (total peste 600 variante). Concentraţiile de stabilizatori au fost menţinute între 0—3% [22, 23] lucrîndu-se cu un CPV de emulsie cu valoarea $K = 68{,}5$, pentru paste. Concomitent s-au făcut aprecieri asupra rezistenţei în lumină ultravioletă şi cercetări calitative asupra eficacităţii în prezenţa plastifianţilor. Apoi s-au făcut circa 300 încercări cu un CPV de emulsie prestabilizat (organic) cu $K = 70{,}5$ pentru paste.

Redăm mai jos cîteva din rezultatele mai caracteristice, ţinînd seama de disponibilitatea stabilizatorilor respectivi, rezultate care vin să confirme cele expuse în această lucrare în legătură cu procesul de stabilizare. S-a folosit reţeta tip:

CPV ($K = 70{,}5$)	100 p
Ftalat de di-2-etilhexil	70 p
Stabilizator	2 p

în care s-a variat tipul de stabilizator, folosindu-se şi amestecuri (fig. 4—8). Mostrele au fost obţinute preparîndu-se paste CPV, la care s-au adăugat pastele de stabilizatori, amestecîndu-se bine şi frecîndu-se apoi amestecul prin moara cu trei cilindri. După cîteva ore de maturare (circa 3 ore), pastele s-au turnat obţinîndu-se folii pregelifiate la 110°C şi gelifiate puţin timp la 170°C. Ulterior, mostrele au fost introduse în etuvă la 177—180°C şi menţinute 0, 5, 10, 20, 30 şi 40 min.

Mostrele au fost reproduse fotografic după epruvetele fixate pe panouri, cifrele de pe verticală reprezentînd numărul

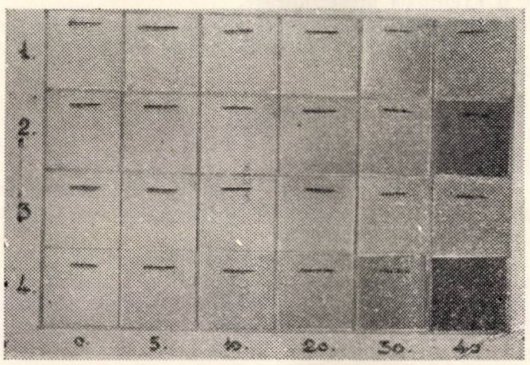


Fig. 4:

1 — stearat de plumb, 29% PbO, 0,1% volatile, 7 mg KOH/g; *2* — stearat de aluminiu, 9,3% Al_2O_3, 0,9% volatile, 38 mg KOH/g; *3* — stearat de calciu, 14,3% CaO, 2,8% volatile, 2,4 mg KOH/g; *4* — ricinoleat de bariu, 14,8% BaO, 0,7% volatile.

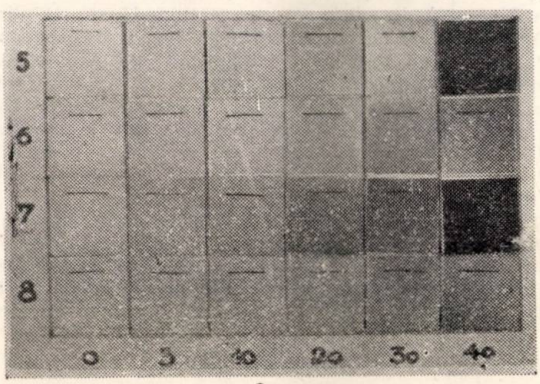


Fig. 5:

5 — stearat de zinc, 8,3% ZnO, 2% volatile, 40 mg KOH/g; *6* — stearat de bariu, 21,6% BaO, 1,1% volatile; *7* — săpun de calciu, al acizilor C_{10}—C_{12} cu 10,5% CaO; *8* — săpun de zinc, al acizilor C_{10}—C_{12}, cu 11,4% ZnO.

probei (1—100), respectiv tipul de stabilizatori, iar cifrele de pe orizontală timpul de menţinere la temperatura respectivă.

Figurile 9 şi 10 reprezintă cîteva dintre probele făcute cu praful CPV ($K = 68{,}5$) amintit mai sus, cu reţeta CPV: Palatinol AH = 60 : 40 şi proporţii variate de stabilizatori.

Fotografierea probelor s-a făcut cu panourile verticale, pe plăci pancromatice de sensibilitate 17°DIN, cu diafragma obiectivului de 1 : 22, iluminare de 1/2 secundă, la o distanţă

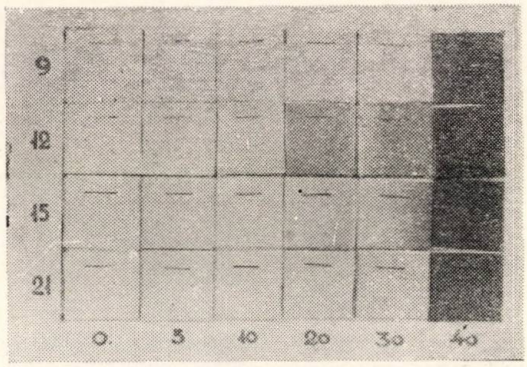


Fig. 6:

9 — săpun de plumb al acizilor C_{10}—C_{12} 22,2% PbO; *12* — ricinoleat de calciu 10,3% CaO; *15* — stearat de cadmiu 17,1% CdO; *21* — sare de sodiu a H_3BO_3.

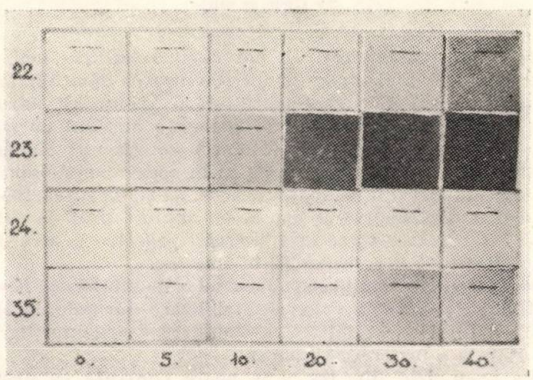


Fig. 7:

22 — uree, 2 p; *23* — tiouree, 2 p; *24* — Na_2CO_3, 2 p; *35* — stearat de zinc, 1 p; *36* — stearat de bariu, 1 p.

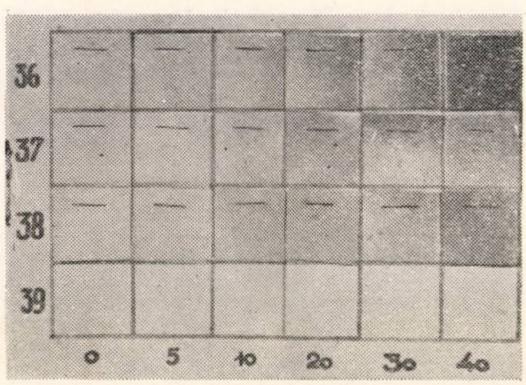


Fig. 8:

36 — 1 p stearat de bariu şi 1 p stearat de cadmiu; *37* — 1 p Na_2CO_3 şi 1 p uree; *38* — 1 p Na_2CO_3 şi 1 p tiouree.

circa 1,20 m şi lumina apropiată, de 1 100 W. Scara probelor este de 1 : 3 pînă la 1 : 4 faţă de realitate. S-a urmărit cu mare atenţie transpunerea cît mai fidelă a intensităţilor diferitelor nuanţe colorate în scara alb-negru. Desigur că o redare colorată ar putea reprezenta mult mai viu efectul

și eficacitatea stabilizatorului, respectiv diversele nuanțe care se obțin.

După cum s-a arătat în exemplele de mai sus, polimerul a fost prestabilizat de la fabricație. Stabilizatorii folosiți la prelucrare nu au dat deci efectul lor real, ci un efect combinat cu acela al stabilizatorului organic folosit în praful CPV.

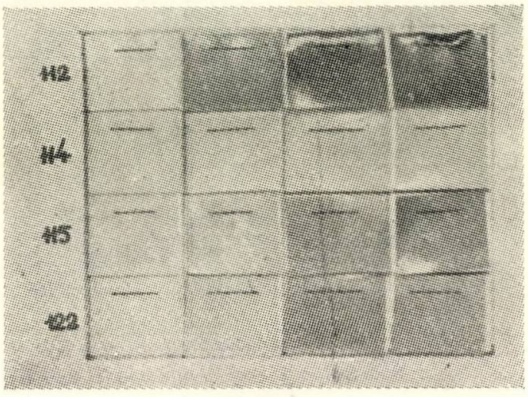


Fig. 9 :

112 – fără stabilizator; *114* – cu 2 p săpun de plumb uscat; *115* – cu 2 p săpun de plumb umed (cu circa 1,5% apă); *122* – cu 2 p săpun de calciu.

Astfel, unii stabilizatori au dat chiar rezultate mai slabe decît de obicei, mai slabe chiar decît o mostră făcută în paralel numai cu un CPV prestabilizat, fără vreun alt adaos de stabilizator. Stabilizatorii slabi adăugați au dat cu stabilizatorul inițial (conținut în polimer) amestecuri sinergetice cu efect foarte bun. Menționăm că în acest caz stabilizatorii nu s-au comportat la valoarea lor normală și, de aceea, înaintea folosirii unui stabilizator nou la un anumit praf de polimer CPV, este necesar să se facă încercări practice pentru determinarea exactă a comportării în amestec.

Din încercările făcute cu polimerizatul în emulsie cu $K=68{,}5$ pentru paste, rezultă valori de stabilizare normale, la 180°C, acesta nefiind prestabilizat cu stabilizator organic (fig. 9 și 10). Rețeta a fost redată mai sus.

Din exemplele din fig. 9 se poate constata că stearatul de plumb este un stabilizator excelent, nepermițînd colorarea puternică nici la 30 min expunere.

Proba 1155 cu săpun de plumb $C_{10}-C_{12}$ umed (circa 1,5% apă) s-a descompus relativ ușor. Aceasta ilustrează clar

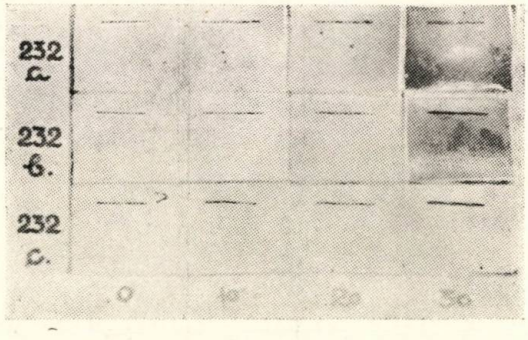


Fig. 10 :

232 a – săpun $C_{10}-C_{12}$ de plumb, 1%; *232 b* – săpun $C_{10}-C_{12}$ de plumb, 2%; *232 c* – săpun $C_{10}-C_{12}$ de plumb, 3%.

importanța pe care o are prepararea atentă a stabilizatorului și cît de ușor se pot comite erori în aprecierea unui stabilizator, dacă nu se ține seamă de acești factori.

Figura 10 demonstrează creșterea efectului de stabilizare cu creșterea cantității de stabilizator, avînd la 1 – 3% săpun de plumb; cu 3% stabilizator colorarea este foarte slab accentuată.

În cazul folosirii stabilizatorilor în amestecuri colorate, colorarea produsă prin descompunera rășinii nu se mai observă în general, decît după un timp mai îndelungat, colorarea datorită descompunerii fiind acoperită de pigment. În acest caz, la metoda de determinare a descompunerii se va ține seamă de cantitatea de Hl degajat.

Sînt interesante de comparat probele 9 și 1 cu 114, observîndu-se că în cazul probei 114 stearatul de plumb a avut un efect mult mai bun de stabilizare decît în cazul polimerului din probele 9 și 1. În exemplul nr. 5 (fig. 5) cu stabilizator de zinc, se vede trecerea bruscă spre descompunere și colorare în negru a foliei.

Din comparația probelor nr. 7 și 3 rezultă că o mare importanță o are anionul săpunului metalic și conținutul în metal al săpunului respectiv.

Na_2CO_3 (proba 24) dă un sinergism foarte bun cu stabilizatorul conținut deja în CPV. Proba 35 (fig. 7) arată foarte bine sinergismul rezultat prin folosirea stratului de zinc cu cel de bariu (a se compara cu proba 5 și 6).

Mostra 38 indică efectul prezentat de stabilizatorii Na_2CO_3 și tiouree, ținîndu-se seamă și de efectul stabilizatorului inițial din polimer.

Eficacitatea stabilizatorului trebuie privită totdeauna în raport cu stabilitatea specifică a tipului de CPV și chiar a fiecărui lot. Un stabilizator foarte activ poate avea un efect redus dacă macromolecula nu se găsește într-o formă stabilă. De asemenea, efectul depinde de felul și cantitatea de adaosuri, ca de exemplu plastifianți, pigmenți etc., cum și de o eventuală prestabilizare.

Controlul stabilității poate fi efectuat și prin unele metode noi, și anume prin stabilirea spectrelor de infraroșu ale foliilor stabilizate.

Concluzii

Din cele de mai sus rezultă :

— Fiecare tip de clorură de polivinil din comerț trebuie stabilizat, înainte de prelucrare, în funcție de particularitățile sale, nefiind admise rețete tip.

— Stabilizatori buni pot da rezultate slabe dacă nu se ține seama de stabilitatea sau de nestabilitatea proprie a CPV.

— Pentru prelucrarea CPV recomandăm folosirea pe scară largă a stabilizatorilor organo-stanici care au eficacitate mai mare decît alți stabilizatori. În lipsa acestora se pot folosi cu rezultat mulțumitor și săpunurile metalice, de exemplu cele fabricate la SIN București și stabilizatorii organici : difenilureе și diciandiamida.

— Stabilizatorii trebuie să fie folosiți sub formă de amestecuri sinergetice, iar, unde este cazul, cu adaosuri de stabilizatori auxiliari (cum ar fi rășinile epoxi), compuși pentru tamponare și absorbție a razelor ultraviolete.

— Stearatul de calciu nu se recomandă ca stabilizator la produsele laminate, prelucrate pe valț și calandre, unde este necesar un timp mai îndelungat pentru gelifiere și, în special, la polimeri CPV cu valoarea K mai mare de 70.

— Stearatul de plumb se poate folosi în doze de 1% la 170 – 180°C pentru durată de prelucrare sub 15 min. Șarjele de CPV cu conținut de oxid de fier stabilizate chiar în procent mai mare încep să se descompună la durate de prelucrare de peste circa 20 min.

Prin folosirea rațională a stabilizatorilor celor mai indicați se pot obține rezultate tehnologice și caracteristice de durabilitate mult ameliorate, contribuindu-se astfel la dezvoltarea producției și a calității articolelor din mase plastice fabricate în țara noastră.

BIBLIOGRAFIE

1. Rojdestvenski V. A., Himiceskaia Promîșlennost, trad. Ind. Chimica, nr. 6, 1954, p. 73–82.
2. Thinius K., Chemische Technik, 1952, nr. 2, p. 81–86.
3. Jamaguchi M., Otsu T., Imoto M., J. Chem. Soc. Japan, vol. *58*, 1955, p. 47, Ind. Chem. Sect.
4. Reiner G. M., Materie Plastiche, 1958, nr. 3, p. 240–241.

5. Brighton C. A., British Plastics, 1958, nr. 9, p. 468.
6. Schmitt B. şi Heck F., Kunststoffe, vol. *46*, 1956, nr. 12, p. 555.
7. Arlman E. I., J. Polymer Sci., 1953, nr. 8, Symp. on Macromol.
8. Pop I. şi Mayer I., Revista de Chimie, 1958, nr. 10, p. 557.
9. ***, Enciclopedia Annuario delle Materie Plastiche, 1958, p. 105—109.
10. Thinius K., Hochpolymere, p. 155—157 şi 160, F. V. Leipzig, 1952.
11. Peynichou J., Ind. Plast. Mod., trad. Plastverarbeiter, 1957, nr. 9, p. 343.
12. Lujiten I., Pezzaro S., British Plastics, vol. *30*, 1957, p. 183—186.
13. Robinson-Görnhardt L., Kunststoffe vol. *47*, 1957, nr. 2, p. 54.
14. Ferraris E., Materie Plastiche, 1957, nr. 3, p. 225—232.
15. Şulimson T., Revista de Chimie, 1956, nr. 10, p. 593.
16. Dvorak I., Nedely E., Chemicky Prumysl, 1958, nr. 4, p. 209—212.
17. Borlovan I., Referat de laborator 1957, F. Chim. Dermatina, nepublicat.
18. Mayer I., Referat de laborator, 1957, F. Chim. Dermatina, nepublicat.
19. Bornengo M., Materio Plastiche, 1958, nr. 7, p. 615.
20. Penn W. S., High Polymeric Chemistry, Chapman Hal, London, 1949.

POLIMERII CA MATERIALE ANTICOROSIVE DE CONSTRUCŢIE ŞI PROTECŢIE, FOLOSITE ÎN INDUSTRIA CHIMICĂ

Ing. A. Rădulescu

Este bine cunoscută măsura în care metalele feroase, ca şi numeroase metale neferoase, sînt supuse coroziunii, atît sub acţiunea aerului umed, cît şi în special sub acţiunea diferitelor medii agresive.

Bătălia împotriva coroziunii este purtată pe numeroase fronturi şi cu o diversitate de arme, iar printre acestea un loc de frunte îl ocupă materialele plastice.

Spre deosebire de metale, principalele tipuri de materiale plastice rezistă nu numai la acţiunea aerului umed, ci în mare măsură şi la acţiunea diferiţilor acizi şi alcalii. Unele materiale plastice se caracterizează printr-o stabilitate chimică completă, fiind superioare în această privinţă tuturor metalelor cunoscute.

Din aceste motive, materialele plastice se utilizează în prezent pe scară tot mai largă, atît pentru confecţionarea aparaturii chimice, cît şi ca material pentru protecţia acestei aparaturi împotriva acţiunii diferiţilor agenţi corosivi. În felul acesta, utilizarea materialelor plastice previne distrugerea aparaturii chimice şi prelungeşte durata ei de exploatare, iar în multe cazuri, înlocuieşte metale şi aliaje foarte scumpe sau deficitare.

În afară de inerţia chimică, materialele plastice prezintă, faţă de alte materiale metalice sau nemetalice utilizate în scopuri anticorosive, o serie de alte avantaje.

O caracteristică importantă a materialelor plastice este greutatea specifică mică, ele fiind în medie de două ori mai uşoare decît aluminiul şi de 5—8 ori mai uşoare decît oţelul, cuprul, plumbul etc. Aceasta determină ca construcţiile din materiale plastice să fie mult mai uşoare decît cele metalice şi chiar nemetalice, iar consumul de materiale la un volum egal de construcţie să fie mult mai mic.

Materialele plastice sînt materiale cu un ansamblu complex şi variat de proprietăţi fizico-mecanice, de la rigide, cu elasticitate redusă pînă la flexibile şi extensibile. Din punct de vedere al rezistenţei mecanice, unele tipuri de materiale plastice rigide, cum sînt materialele plastice stratificate, se consideră că fac parte dintre cele mai rezistente materiale produse de tehnica modernă, dacă se raportează rezistenţa la unitatea de greutate.

În afară de avantajele menţionate, materialele plastice prezintă şi unele dezavantaje, care limitează utilizarea lor. Principalul lor dezavantaj, cu excepţia cîtorva tipuri (polimeri organo-silicici, politetrafluoretilenă) constă în „plafonul" coborît al stabilităţii termice, care variază de la 70° C pînă la 200° C.

Conductibilitatea termică scăzută a materialelor plastice (0,2—0,6 kcal/m.h. °C în comparaţie cu 45 kcal/m.h. °C a oţelului) care în unele cazuri este un avantaj, reprezintă un dezavantaj esenţial în domeniul de utilizare unde este necesară îndepărtarea căldurii sau schimbul caloric.

Datorită coeficientului mare de dilatare termică (25—120 $\cdot 10^{-6}$ faţă de 11 $\cdot 10^{-6}$ pentru oţel) şi a conductibilităţii termice reduse a materialelor plastice se produc tensiuni interne reziduale importante, care pot cauza apariţia fisurilor în produse în timpul utilizării lor, dacă sînt expuse la variaţii bruşte de temperatură.

Chiar şi tipurile rigide de materiale plastice prezintă într-o măsură mult mai mare decît materialele ceramice, sticlele şi metalele, fenomenul de curgere plastică lentă, denumit fluaj, care se intensifică puternic o dată cu ridicarea temperaturii, fapt de care trebuie să se ţină seama la confecţionarea aparaturii din materiale plastice.

Obiectele din materiale plastice cu structură macromoleculară liniară sînt supuse, de asemenea, unor procese lente de deformare. La baza acestor fenomene se află procesele de relaxare, determinate de deformarea înalt elastică la formarea obiectelor. Aceste fenomene nedorite pot fi atenuate în mare măsură prin formarea obiectelor din materiale plastice la temperaturi mai înalte, situate în domeniul curgerii plastice.

Un dezavantaj esenţial al unor materiale plastice este fenomenul de îmbătrînire, care se manifestă atît prin procese lente de oxidare, de absorbţie a umidităţii, de reducere a durităţii superficiale, cît şi prin distrugerea spontană a obiectelor.

La rezolvarea problemei găsirii celui mai apt material rezistent la coroziune, inginerul specialist trebuie să ţină seama de avantajele şi dezavantajele pe care le prezintă fiecare dintre materialele plastice, să le compare între ele şi să le pună în raport cu proprietăţile celorlalte materiale metalice sau nemetalice.

În cele de mai jos vom căuta să prezentăm pe scurt materialele plastice cele mai reprezentative din punct de vedere al rezistenţei la mediile corosive, cu descrierea celor mai caracteristice proprietăţi şi utilizări ale acestora în domeniul protecţiei anticorosive.

1.0. Răşinile fenol-formaldehidice

Cele mai importante mase plastice din grupa maselor plastice termorigide, utilizate în scopuri anticorosive, sînt răşinile fenol-formaldehidice, obţinute prin reacţia de policondensare dintre fenoli şi aldehidă formică, în prezenţa catalizatorilor acizi sau alcalini. Stadiul final al policondensării (stadiul C sau rezita) se caracterizează prin infuzibilitatea şi insolubilitatea răşinii, cît şi printr-o stabilitate chimică remarcabilă. Răşina fenol-formaldehidică în stadiul C rezistă foarte bine în anumite limite de temperatură şi concentraţie, la acizii neoxidanţi, la majoritatea soluţiilor saline, la mulţi solvenţi organici; nu rezistă însă la soluţiile alcaline, precum şi la mediile oxidante.

Cele mai importante utilizări ale rășinilor fenol-formaldehidice ca materiale anticorosive sînt : protecția peliculogenă cu lac de bachelită, la fabricarea faolitului și a grafitului impermeabilizat, precum și la fabricarea chiturilor antiacide.

1.1 *Protecția peliculogenă cu lac de bachelită.* Lacul de bachelită, obținut prin dizolvarea rășinii rezolice în alcool etilic, se aplică pe suprafața metalică, în prealabil curățată de rugină și impurități, prin metoda pulverizării sau, în cazul pieselor mici, prin imersare.

Lacul se aplică în mai multe straturi, iar întărirea lui se realizează prin coacere la temperaturi pînă la 170° C, după un regim termic bine stabilit.

Aparatele și piesele destinate a fi acoperite cu lac de bachelită necesită condiții constructive speciale, cum ar fi evitarea muchiilor ascuțite, cordoane de sudură îngrijit executate, evitarea îmbinărilor prin șuruburi etc.

Acoperirile cu lac de bachelită nu suportă șocuri mecanice, fapt care face ca ele să fie folosite cu rezultate bune doar în cazul aparatelor cu suprafață redusă (maximum 0,2—0,3 m²). Din cauza diferenței de coeficienți de dilatare termică între stratul de lac de bachelită și suportul metalic, acoperirile cu lac de bachelită nu rezistă cînd sînt supuse la șocuri termice puternice.

Pentru ameliorarea neajunsurilor peliculei de lac de bachelită s-a căutat să se obțină noi tipuri de lacuri pe bază de rășină fenolică. S-a obținut astfel un lac pe bază de rășină fenolică modificată prin butanolizare și compoundere ulterioară cu cauciuc nitrilic. Noul lac, pe lîngă o bună rezistență la agenții corosivi, pînă la temperaturi de 115° C, prezintă o elasticitate și o rezistență la șoc superioare lacului de bachelită.

Cu ajutorul lacului de bachelită se protejează în mod curent conductele de la instalațiile de ventilație, ventilatoare, vase de reacție etc.

1.2. *Faolitul.* Faolitul este o masă plastică preparată pe bază de rășină fenol-formaldehidică și umplutură de azbest și praf de grafit sau numai din azbest sau din praf de grafit.

Faolitul este stabil la acțiunea acizilor neoxidanți și a soluțiilor saline pînă la temperatura maximă de 120—150° C ; de asemenea rezistă la gaze umede de bioxid de sulf și clor, la soluții de hipoclorit de calciu și sodiu etc.

Fabricarea produselor și aparatelor din faolit se bazează pe faptul că acesta poate fi ușor modelat la cald, atunci cînd este în stare „crudă", iar cînd este întărit poate fi supus la diverse prelucrări mecanice (tăiere cu fierăstrăul, strunjire, găurire etc.). Din faolit se obțin diferite aparate și piese pentru industria chimică : rezervoare, vase de reacție, turnuri de spălare, pompe centrifugale, fitinguri diverse și armături de diferite tipuri etc.

Prin presarea sub presiune înaltă a prafului de grafit cu rășină fenol-formaldehidică se obțin obiecte, ca : piese de pompă, corpuri de ventil, plăci de căptușire, care se disting printr-o conductibilitate termică mare, apropiată de a metalelor feroase, precum și printr-o rezistență mecanică ridicată. Obiectele presate din faolit, după scoaterea din matriță, se supun coacerii la 160—180° C, pentru obținerea stadiului C al rășinii fenol-formaldehidice.

De asemenea, faolitul servește la căptușirea aparatelor din oțel și din fontă. Pentru aceasta, pe suprafața metalică curățată în prealabil de impurități prin sablare și acoperită apoi cu lac de bachelită, se lipesc, cu ajutorul lacului de bachelită, foile de faolit. După aceasta se trece la întărirea faolitului prin coacere la temperatura de 130° C, respectîndu-se un anumit regim termic.

1.3. *Grafitul impermeabilizat* (grafalul). Grafalul, denumirea românească pentru produsele similare cu produsele străine „Karbate" sau „Diabon", este un electrografit impermeabilizat prin impregnare cu rășină fenol-formaldehidică.

Piesele din grafal se obțin prin prelucrarea mecanică (strunjire, găurire etc.) a electrozilor de grafit, după care aceștia se impregnează cu rășină rezolică și apoi se coc la temperaturi pînă la 170° C, respectîndu-se un regim termic bine stabilit.

Pe lîngă o inerție chimică deosebită, materialul grafal prezintă o conductibilitate termică excepțional de bună (aproximativ 100—125 kcal/m.h. °C). Grație coeficientului mic de dilatare termică a conductibilității termice înalte, grafalul are o rezistență ridicată la șoc termic.

De asemenea, rezistența mecanică a grafitului impregnat este cu mult superioară celei a grafitului neimpregnat. Astfel, grafalul are o rezistență la compresiune de 700 kgf/cm² față de 200 kgf/ cm² cît are grafitul neimpregnat.

Aceste caracteristici fac ca grafitul impermeabilizat să fie utilizat la fabricarea diverselor aparate și piese pentru industria chimică : schimbătoare de căldură, turnuri de absorbție pentru acid clorhidric, pompe centrifugale, armături, țevi și fitinguri.

1.4. *Chituri pe bază de rășini fenol-formaldehidice* (chituri cu întărire la rece). În domeniul protecției împotriva coroziunii a construcțiilor din industria chimică un rol important îl joacă chiturile antiacide, ca mortar pentru înzidiri cu cărămizi antiacide, căptușeli cu plăci antiacide, pardoseli antiacide și chiar pentru straturi de protecție de sine stătătoare.

Chitul de întărire la rece se fabrică din rășină fenol-formaldehidică cu umplutură sub formă de pulbere și un agent de întărire. Ca material de umplutură se folosesc substanțe rezistente la acțiunea agenților corosivi, cum este praful de grafit, nisipul cuarțos, sulfatul de bariu etc. Agentul de întărire, care de obicei este acidul paratoluen-sulfonic, are rolul de a provoca trecerea rășinii rezolice în faza C, într-un timp scurt și la temperatura ordinară. Iuțeala de întărire a unui astfel de chit este de circa 72 ore la 10° C și 2—3 ore la 15—20° C.

Chiturile pe bază de rășini fenol-formaldehidice sînt rezistente pînă la temperaturi de circa 130—140° C, la majoritatea acizilor cu excepția celor puternic oxidanți, la soluții saline și la solvenți organici. Nu rezistă însă în medii puternic alcaline și în medii oxidante.

Chitul pe bază de praf de grafit prezintă o bună conductibilitate termică, ceea ce îl face apt pentru a fi întrebuințat la rostuirea căptușelilor antiacide pentru schimbătoarele de căldură.

În prezent, la noi în țară, se fabrică două tipuri de chituri cu întărire la rece : chitul carbadez, cu umplutură din praf de grafit și chitul siladez, cu umplutură din nisp cuarțos și caolin ; ambele chituri fiind asemănătoare cu chiturile germane din seria „Asplit".

2.0. Rășinile furanice

Prin policondensarea în mediu acid a alcoolului furfurilic se obțin rășini infuzibile și insolubile, cu o rezistență chimică excelentă la cele mai multe dintre substanțele chimice, ca : acizii neoxidanți, alcaliile, săruri diverse și majoritatea solvenților organici.

Pe bază de rășini furanice se obțin, prin amestecare cu diverse materiale inerte, cum ar fi praful de cărbune sau nisipul cuarțos, cimenturi care, pe lîngă o foarte bună rezistență chimică, prezintă și avantajul față de chiturile pe bază de rășini fenol-formaldehidice care suportă temperaturi ce pot atinge 200° C.

Chiturile furanice servesc ca mortar la înzidiri și placări antiacide, pentru protejări anticorosive de vase de reacție, rezervoare, turnuri de absorbție etc.

3.0. Clorura de polivinil (CPV)

Îmbinarea rezistenței mecanice cu stabilitatea chimică mare și cu posibilități variate de prelucrare determină ca clorura de polivinil să dețină, dintre toate masele plastice, primul loc în ceea ce privește cantitățile folosite în industria chimică.

Maximum de rezistență chimică, termică și mecanică a clorurii de polivinil se poate obține numai prin completa eliminare a plastifianților din compozițiile respective CPV dure, vinidur (denumită la noi durovin).

În ceea ce privește stabilitatea chimică, CPV dură întrece multe materiale anticorosive nemetalice și chiar metalice. Ea rezistă la soluții alcaline, la aproape toți acizii, cu excepția celor oxidanți, la soluții de săruri diverse, la multe substanțe organice, cu excepția hidrocarburilor aromatice și clorurate. Rezistența chimică este funcție de concentrație și, mai ales, de temperatură, creșterea temperaturii pînă la limita maximă de 60° C ducînd la o scădere a rezistenței chimice.

Clorura de polivinil neplastifiată este un material dur la temperatura ordinară, cu elasticitate redusă, cu o rezistență la tracțiune ridicată (aproximativ 400—700 kgf/cm²) și o rezilientă mare (circa 150—200 kgf/cm²). Proprietățile mecanice ale CPV dură variază în funcție de temperatură; astfel, o dată cu creșterea temperaturii are loc o scădere a rezistenței la tracțiune și o creștere a rezilienței.

Tabela 1

REZISTENȚA CHIMICĂ A CÎTORVA MASE PLASTICE TERMOPLASTE

Mediul corosiv	CPV rigidă	Polietilenă	Rășini poliamidice	Politetrafluoretilenă
Acizi minerali	*	*	—	*
Acizi minerali concentrați	*	*	—	*
Acizi oxidanți diluați	*	*	—	*
Acizi oxidanți concentrați	—	—	—	*
Soluții alcaline diluate	*	*	*	*
Soluții alcaline concentrate	*	*	—	*
Soluții saline apoase	*	*	*	*
Acizi organici	*	*	—	*
Esteri	—	—	*	*
Eteri	—	—	*	*
Aldehide	—	—	*	*
Cetone	—	—	*	*
Alcooli	*	*	—	*
Hidrocarburi aromatice	—	—	—	*
Hidrocarburi clorurate	—	—	*	*
Uleiuri vegetale	*	—	*	*
Uleiuri minerale	*	—	*	*

* = în general rezistență satisfăcătoare.

Această tabelă este un ghid aproximativ pentru comportarea maselor plastice termoplaste în contact cu mediile corosive. Rezistența chmică a acestora este funcție, printre altele, de gradul lor de polimerizare, precum și de temperatură și concentrație.

Efectul de creștere provoacă o scădere pronunțată a rezistenței mecanice a materialului, prin concentrarea tensiunilor interne în porțiunea în care secțiunea piesei are variații mari. Din această cauză se impune respectarea anumitor reguli la proiectarea construcțiilor din vinidur; schimbările bruște de secțiune sînt interzise, trebuie evitate muchiile ascuțite, de asemenea, filetele trebuie pe cît posibil evitate — iar dacă acest lucru nu este posibil — sînt de preferat filetele cu profil rotund.

La temperatura obișnuită, CPV neplastifiată nu este în stare de echilibru; cu timpul, ea se relaxează, cu dezvoltarea lentă a unor procese de deformație care sînt accelerate mult prin încălzire.

Un alt factor de care trebuie să se țină seama în proiectarea construcțiilor din CPV dură este influența duratei de aplicare a sarcinii asupra rezistenței la tracțiune. Din cauza fenomenului de curgere plastică lentă (fluaj), la încărcarea de durată mare limita de rezistență la tracțiune trebuie considerată egală cu 150—180 kgf/cm². La proiectarea construcțiilor din vinidur supuse la eforturi continue, numai rezistența la tracțiune permanentă poate fi luată ca bază de calcul.

Influența tensiunilor interne, a efectului de creștere a anizotropiei, a temperaturii și a relaxării, fac necesară prevederea unei mari rezerve de rezistență (coeficient de siguranță = 2—5) la calculul dimensiunii construcțiilor.

CPV dură se prelucrează cu ușurință prin toate procedeele de prelucrare prin plastifiere, cum ar fi procedeele de vălțuire și calandrare prin care se obțin foi și plăci, sau prin extrudere, obținîndu-se tuburi de diferite diametre interioare și bare de diverse profile. Vinidurul se prelucrează, de asemenea, prin formare prin injecție, prin formare sub vid, precum și prin formare prin presare, obținîndu-se prin aceste metode piese și construcții cu profile variate, fitinguri diverse etc. CPV dură se prelucrează ușor prin tăiere cu ferăstrăul, strunjire, găurire, frezare etc.

Clorura de polivinil se poate suda. Pentru aceasta se efectuează încălzirea simultană, la o temperatură de 180—200° C, a elementelor de sudat și a sîrmei de sudură, fabricată tot din CPV, însă slab plastifiată. Pentru sudare se utilizează aparate de sudură în care se încălzește un jet de aer cu ajutorul unei rezistențe electrice. În cazul unei sudări efectuate corect, rezistența cusăturii de sudură este de 60—80% din rezistența materialului piesei supusă sudării.

Din CPV dură sub formă de plăci se confecționează pentru industria chimică diverse aparate și rezervoare de diferite dimensiuni. Procesul tehnologic al confecționării aparatelor din vinidur constă în fabricarea pieselor separate și prin îmbinarea lor ulterioară prin sudură sau cu flanșe. În toate procedeele de confecționare trebuie să se țină seamă de contracția CPV dură, care reprezintă 15—20 mm la 1 m.

Conductele din CPV neplastifiată, utilizate la transportul lichidelor corosive, capătă actualmente o largă răspîndire. Întrebuințarea lor este însă limitată de un interval mic de temperatură în care se menține rezistența CPV dură (de la —10 la +60° C). Pînă la temperatura de +40° C, presiunea nominală maximă la care rezistă conductele din CPV dură este de 6 at.

Tot din CPV dură se confecționează pentru industria chimică diverse fitinguri (coturi, teuri etc.), precum și armături de diferite tipuri.

În ultimul timp se întrebuințează pe scară tot mai largă căptușirea anticorosivă a aparatelor din metal, beton sau lemn cu foi de clorură de polivinil dură. Pentru căptușirea prin lipire a aparatelor se utilizează foi cu o grosime de 1 mm, iar ca adeziv se folosesc soluții de rășină perclorvinilică sau de copolimer clorură-acetat de vinil.

Pentru obținerea unei căptușiri de bună calitate este necesară o pregătire specială a suprafeței care urmează a fi protejată. Astfel, suprafețele metalice trebuie curățate bine de rugină și de impurități, prin sablare sau cu alte metode, iar în cazul suprafeței betonului, aceasta trebuie să fie netedă și cu o porozitate mică. La căptușitea aparatelor cu CPV dură, cu o grosime de peste 3 mm, aceasta se fixează cu buloane cu capete sferice peste care se lipește un petec de CPV dură pentru a le proteja de mediul corosiv.

4.0. Polietilena

Polietilena este una dintre masele plastice cele mai rezistente la medii corosive. Astfel, polietilena rezistă la temperaturi pînă la 60—80° C la acțiunea tuturor acizilor, inclusiv a acidului fluorhidric (exceptînd însă acizii oxidanți concentrați), la alcalii și soluții saline de orice concentrație. Un neajuns principal al polietilenei în ceea ce privește stabilitatea chimică este susceptibilitatea ei la oxidarea termică și fotochimică. Oxidarea poate fi însă redusă prin adăugare de antioxidanți corespunzători (negrul de fum).

Îmbinarea rigidității și a rezistenței ridicate la șoc la temperatura obișnuită, cu stabilitatea mare la temperaturi joase, constituie cea mai importantă caracteristică a proprietăților mecanice ale polietilenei.

Proprietățile fizico-mecanice ale polietilenei depind de gradul ei de polimerizare. Polietilena cu grad de polimerizare mare (polietilena de presiune joasă) spre deosebire de cea cu grad de polimerizare mic (polietilena de presiune înaltă) se caracterizează printr-o cristalinitate ridicată, ceea ce îi conferă calități mecanice superioare, rezistență la abraziune, precum și o rezistență mult mai bună la temperaturi ridicate.

Polietilena are în domeniul protecției anticorosive cam aceleași întrebuințări ca și clorura de polivinil.

Datorită ușurinței de formare prin extrudere, polietilena servește la fabricarea pe scară largă de țevi care pot atinge diametre superioare celor din CPV (pînă la 16″).

Din cauza proprietăților mecanice inferioare față de cele ale CPV, polietilena este mai puțin întrebuințată la construcția aparaturii chimice. Totuși, s-a reușit să se construiască rezervoare din polietilenă, de capacitate pînă la 200 l și, în ultimul timp chiar și mai mari. Din cauza greutății specifice mici (0,92—0,95 kgf/dm³) construcțiile din polietilenă sînt foarte ușoare.

La prelucrarea polietilenei trebuie să se țină seamă de întărirea (cristalizarea) relativ lentă a polietilenei, cum și de contracția mare a acestui material la întărire.

Piesele și aparatele din polietilenă se confecționează cel mai bine prin metoda de turnare sub presiune. În cazul confecționării unor piese mari, diferitele plăci de polietilenă se sudează într-un curent de gaz inert cald, rezistența cusăturii de sudură nefiind inferioară rezistenței materialului de bază.

O largă utilizare în protejarea anticorosivă a utilajelor au dobîndit procedeele de aplicare a polietilenei topite, prin pulverizarea ei în stare caldă, lichidă (pulverizare cu flacără). Cu ajutorul unui pistol se proiectează pulberea de polietilenă printr-o flacără pe suprafața metalică, curățată în prealabil, prin sablare, obținîndu-se pelicule a căror grosime atinge 0,5 mm.

Foile de polietilenă, datorită faptului că sînt netoxice, inodore, nehigroscopice și stabile la acțiunea agenților chimici, se folosesc pe scară largă la ambalarea diverselor preparate, în special a celor farmaceutice.

5.0. **Poliizobutilena (opanolul)**

Proprietățile poliizobutilenei depind de gradul ei de polimerizare, în practica protecției anticorosive întrebuințîndu-se în special poliizobutilene cu greutate moleculară mare (200 000) și o greutate specifică de 0,91—0,93 kgf/dm³.

Compozițiile pe bază de poliizobutilenă sînt larg întrebuințate pentru acoperirile de protecție a aparatelor de diferite capacități, precum și a țevilor.

Pentru căptușiri se folosesc compoziții care conțin în proporții egale poliizobutilenă, negru de fum și grafit. Aceste compoziții se caracterizează printr-o stabilitate chimică ridicată, la temperaturi pînă la 100° C, ele fiind rezistente la acțiunea aproape a tuturor acizilor, inclusiv acidul fluorhidric și acidul azotic; sînt stabile, de asemenea, la acțiunea alcaliilor, a halogenilor și a soluțiilor saline.

La temperatura camerei, poliizobutilena posedă o fluiditate, adică o deformare remanentă ridicată la o solicitare îndelungată prin comprimare. În plus, poliizobutilena are o rezistență mecanică scăzută. Din această cauză, poliizobutilena și compozițiile pe bază de poliizobutilenă nu pot fi folosite ca materiale de construcție.

De asemenea, poliizobutilena se degradează și prin oxidare fotochimică. Poliizobutilena amestecată cu negru de fum și grafit și laminată sub formă de foi groase de aproximativ 3 mm servește la acoperirea aparatelor din metal, beton și lemn. Pentru lipirea acestei compoziții se folosesc două tipuri de cleiuri : *1*) cleiul obținut prin topirea poliizobutilenei cu bitum și *2*) cleiul pe bază de termopren amestecat cu stiren și un inițiator de polimerizare (de exemplu peroxidul de benzoil).

Foile pe bază de compoziție de poliizobutilenă cu negru de fum și grafit se sudează ușor cu aparate de sudură de tipul celor folosite la sudarea clorurii de polivinil. Rezistența cusăturii sudate poate atinge 70—75 % din rezistența materialului de bază.

Dacă aparatele lucrează la temperaturi mai ridicate de 50° C, acoperirea cu poliizobutilenă trebuie protejată cu o căptușeală din materiale ceramice legate cu un ciment antiacid, pentru a o feri astfel de deteriorări mecanice.

6.0. **Politetrafluoretilena, P.T.F.E. (teflonul)**

Politetrafluoretilena este la ora actuală polimerul cel mai stabil din punct de vedere chimic și termic.

P.T.F.E. este practic insolubilă în toți solvenții cunoscuți, iar asupra ei nu acționează acizii minerali, inclusiv apa regală și acidul fluorhidric, alcaliile, agenții oxidanți și halogenii, cu excepția fluorului.

Teflonul are o mare stabilitate termică, păstrîndu-și proprietățile în limitele de la —100° C pînă la +300° C. Una dintre proprietățile prețioase ale P.T.F.E. este fluiditatea ei redusă, sub sarcină, chiar la temperatura de 235° C.

Teflonul are greutatea specifică cea mai mare dintre toți polimerii tehnici cunoscuți (2,2—2,3 kgf/dm³).

Insolubilitatea P.T.F.E. în solvenți exclude aplicarea lui pe suprafețe sub formă de lacuri, însă se pot obține acoperiri din suspensii apoase.

Din politetrafluoretilenă se fabrică astăzi în mod curent, deși încă la prețuri ridicate, garnituri și plăci, precum și piese pentru armături, tronsoane de conductă și fitinguri diverse.

7.0. **Rășinile poliamidice**

O excepțională rezistență la uzură și abraziune, combinată cu o rigiditate și rezistență mecanică superioară, precum și o bună rezistență la temperaturi mai ridicate decît în cazul majorității termoplastelor (aproximativ 150° C), vor face ca într-un viitor apropiat folosirea în scopuri anticorosive a rășinilor poliamidice să devină din ce în ce mai mare.

Poliamidele sînt insolubile în solvenți obișnuiți, în produsele petroliere și în uleiuri minerale și vegetale. Ele sînt relativ stabile la acțiunea alcaliilor și a soluțiilor saline, însă sînt sensibile la acizi.

Pentru prelucrarea poliamidelor se folosesc aproape toate procedeele de prelucrare prin plastifiere la cald (turnare, presare, extrudere etc.).

Poliamidele se utilizează actualmente la fabricarea de diverse articole pentru industria chimică, ca : plăci de filtrepresă, garnituri și, mai ales, țevi.

Poliamidele se folosesc, de asemenea, cu succes ca acoperiri de protecție pe metal, obținute prin pulverizare cu flacără sau prin imersare în pat fluidizat de poliamidă.

8.0. **Masele plastice stratificate**

Unele dintre materialele de construcție cu proprietăți anticorosive, folosite cu succes în industria chimică, sînt masele plastice stratificate.

Masele plastice stratificate sînt produse obținute din materiale de umplutură în foi (hîrtie, țesături de sticlă, țesături de bumbac etc.) impregnate cu diferite rășini ce servesc drept lianți (rășini poliesterice, rezolice, epoxidice, furanice).

Masele plastice armate îmbină o rezistență mecanică ridicată cu o greutate specifică scăzută, o rigiditate mare și o rezistență bună la diferite medii corosive.

Rezistența mecanică și proprietățile anticorosive ale maselor plastice stratificate depind de natura și cantitatea atît a rășinii de impregnare, cît și a materialului de umplutură.

Cele mai folosite rășini în fabricarea maselor plastice stratificate sînt : rășinile poliesterice, rășinile fenolformaldehidice, rășinile epoxidice și cele furanice. Fiecare rășină își are avantajul ei din punct de vedere anticorosiv atunci cînd este folosită în contact cu diverse medii agresive.

Fibrele de sticlă, datorită rezistenței lor mecanice și termice ridicate, cît și inerției chimice, sînt materiale de umplutură cel mai des folosite.

În prezent, majoritatea construcțiilor din mase plastice stratificate, folosite în industria chimică, sînt cele confecționate din rășini poliesterice întărite cu țesături de fibră de sticlă, datorită rezistenței lor mecanice ridicate (de exemplu, rezistența la întindere = 3 000 kgf/cm²) și greutății lor specifice scăzute (1,7—1,8 kgf/dm³). În plus, studii făcute asupra rezistenței la oboseală și a fluajului au arătat că masele plastice armate de tip poliesteri/sticlă se pot compara favorabil cu aliajele ușoare.

Masele plastice stratificate servesc ca materiale de construcție pentru industria chimică, la confecționarea de rezervoare, tubulaturi de ventilație, ventilatoare, precum și țevi de diferite diametre.

Recent s-a dezvoltat o nouă tehnică de construcție pentru utilajele chimice, prin folosirea concomitentă a două stratificate, fiecare din ele avînd ca liant un alt tip de rășină. Astfel, se construiesc rezervoare avînd o cămașă exterioară din poliester/sticlă, ce le conferă o rezistență mecanică mare, și o cămașă la interior, din rășină furanică sau epoxidică, care le conferă stabilitate chimică la mediile corosive.

9.0. **Protecții peliculogene pe bază de polimeri**

Acțiunea anticorosivă a peliculogenelor se realizează prin sustragerea obiectului protejat de la acțiunea mediului agresiv înconjurător, datorită creării unei bariere inerte, impermeabile. Condițiile principale pentru realizarea unei pelicule de bună calitate sînt aderența substanței peliculogene, cît și asigurarea unei pregătiri îngrijite a suprafeței pe care se aplică peliculele.

Cele mai importante peliculogene pe bază de polimeri folosite în industria chimică sînt : lacul perclorvinilic şi răşinile epoxidice.

9.1. *Clorura de polivinil clorurată* (perclorvinilul). Perclorvinilul este un polimer cu un conţinut în clor mai mare decît al clorurii de polivinil (pînă la 65—68% în loc de 56,8% cît este în cazul clorurii de polivinil). El se utilizează la fabricarea lacurilor anticorosive pentru acoperirea obiectelor metalice. Lacurile perclorvinilice se obţin prin dizolvarea clorurii de polivinil clorurate în diferiţi solvenţi organici (acetonă, dicloretan).

Peliculele de lac perclorvinilic se caracterizează prin elasticitate, duritate, bune proprietăţi de aderenţă, stabilitate la acizi şi alcalii, precum şi la benzină şi la uleiuri.

Acoperirile cu lac perclorvinilic se folosesc la turnuri de absorbţie pentru acid clorhidric, rezervoare, ventilatoare, băi de decapare etc.

9.2. *Răşini epoxidice.* Unul dintre cele mai mari progrese realizate în ultimii ani în ceea ce priveşte acoperirile de protecţie anticorosivă a fost introducerea răşinilor epoxidice, produse obţinute prin reacţia de policondensare a epiclorhidrinei cu bisfenolul A.

Vopselele pe bază de răşini epoxidice şi-au cîştigat renumele în domeniul protecţiei anticorosive datorită proprietăţilor lor specifice, ca : aderenţă excelentă, rezistenţă chimică şi mecanică deosebit de bune, o elasticitate superioară a peliculei, precum şi o stabilitate mare la căldură.

Acoperirile pe bază de răşini epoxidice sînt rezistente la acizii neoxidanţi, la alcalii, soluţii saline şi la unii solvenţi organici, pînă la temperatura de circa 150° C.

Răşinile epoxidice se utilizează la fabricarea vopselelor care se întăresc la rece, prin amestecarea lor cu amine sau cu răşini poliamidice, la fabricarea lacurilor de cuptor în combinaţie cu răşinile fenolice, melaminice, ureeice sau alchidice, precum şi pentru fabricarea lacurilor cu uscare la aer, prin esterificare cu acizi graşi adecvaţi, ca cei din uleiul de in sau alte uleiuri sicative.

Tehnica de aplicare a vopselelor şi lacurilor pe bază de răşini epoxidice este simplă : ele se pot aplica prin toate procedeele cunoscute, adică cu pensula, cu pistolul sau prin imersare, pe suprafaţa curăţată de impurităţi chimice şi mecanice.

Vopselele pe bază de răşini epoxidice se folosesc pe scară largă şi cu mult succes la acoperirea cu straturi protectoare, atît la interior, cît şi la exterior, a cisternelor, rezervoarelor, conductelor, vaselor de reacţie etc.

Ritmul accelerat de dezvoltare a industriei chimice din ţara noastră pune din ce în ce mai acut problema coroziunii utilajelor şi a protecţiei lor împotriva agenţilor corosivi.

Utilizarea materialelor plastice ca materiale rezistente la coroziune a început la noi de-abia în ultimii ani, o dată cu dezvoltarea industriei de materiale plastice.

Astăzi, în industria noastră chimică se utilizează pe scară din ce în ce mai mare, atît sub formă de materiale de protecţie, cît şi sub formă de materiale de construcţie rezistente la coroziune, clorura de polivinil, lacul de bachelită, grafalul, polietilena etc.

Dezvoltarea pe scară tot mai largă a industriei materialelor plastice, ca urmare a Directivelor celui de-al II-lea Congres al P.M.R., va duce la realizarea unei producţii sporite de materiale plastice, cît şi la obţinerea de noi tipuri de polimeri, punînd astfel la îndemîna chimiştilor mijloace de luptă împotriva coroziunii din ce în ce mai eficace.

Tf 1078/60
LEFORDITVA

UTILIZAREA POLIMERILOR ORGANICI SINTETICI ÎN CONSTRUCŢII ŞI INSTALAŢII

Ing. Const. Dan C. Costescu

Toate materialele de construcţie sînt constituite din polimeri, deoarece numai materialele în care totalitatea sau o mare parte din atomi sînt uniţi între ei prin legături principale de valenţă, posedă suficientă rezistenţă mecanică pentru a fi utilizate la construcţia unei clădiri. Într-adevăr, la o examinare mai atentă, se constată că atît materialele naturale, cum ar fi piatra sau lemnul, cît şi cele produse de om, cum ar fi betonul, sticla, metalele etc. sînt constituite exclusiv din atomi legaţi prin valenţe principale sau din macromolecule în care apar astfel de legături.

Din această cauză, am fost nevoit să precizez că materialele pe care vreau să le prezint sînt constituite din polimeri organici sintetizaţi de om.

Introducerea polimerilor sintetici în construcţii se datoreşte apariţiei, în special după ultimul război mondial, a două tendinţe în industria de construcţii : folosirea prefabricatelor şi mărirea duratei perioadelor la care trebuie făcute lucrări de renovare, deci a unor tendinţe de a reduce manopera. Din acest punct de vedere, polimerii sintetici corespund foarte bine. Posibilitatea lor de formare, combinată cu greutatea specifică redusă, permite formarea unor prefabricate de dimensiuni mai mari şi mai uşor de manipulat decît din orice alt material. De asemenea, dacă luăm în consideraţie cauzele care tind să degradeze o construcţie, cum ar fi coroziunea, abraziunea, ciclurile de îngheţ-dezgheţ, eroziunea etc. putem afirma că — în general — polimerii organici sintetici rezistă mai bine decît materialele obişnuite de construcţie.

La construcţia imediată şi pe scară mare a clădirilor din polimeri organici se opun însă doi factori. Primul constă în necunoaşterea comportării în timp a acestor produse. Într-adevăr, o clădire este garantată convenţional pentru 99 de ani, cel mai lung termen de garanţie cunoscut, pe cînd cea mai lungă durată de funcţionare continuă cu succes a unui produs din polimeri este aceea de 20 de ani, a conductelor de apă din clorură de polivinil (C.P.V.) instalate în perioada 1938—1939. Aceasta explică de ce se dă o atenţie deosebită, atît în U.R.S.S., cît şi în alte ţări industriale, realizării cît mai grabnice de prototipuri diverse de clădiri din polimeri (fig. 1), deşi acestea nu se vor produce în masă decît peste 25—30 de ani. Aceasta rezultă din cel de al doilea factor, şi anume, faptul că industria acestor polimeri este nouă şi pentru moment producţia nu reprezintă decît 1% din producţia materialelor de construcţie obişnuite. Optimist, s-ar putea considera că polimerii organici se pot realiza sub formă de „spume solide" cu greutăţi specifice de ordinul 0,03 kg/dm³, pe cînd materialele obişnuite au greutăţi specifice de ordinul 2,7 kg/dm³, ceea ce reprezintă un raport între producţia în volum a celor două materiale de 33/37, deci practic egal. Deşi nu toţi polimerii organici sînt indicaţi pentru construcţii şi nici toţi polimerii folosiţi în industria de construcţii nu se pot aplica sub formă de spume, cifrele de mai sus arată în ce direcţie apare avantajul întrebuinţării polimerilor în construcţii, afirmaţie confirmată de faptul că toate prototipurile de clădiri realizate pînă în prezent din polimeri folosesc pe scară mare structurile sandvici. Acestea sînt formate din două straturi exterioare subţiri, din materiale cu rezistenţă mecanică ridicată, unite între ele printr-un strat gros de spumă de polimeri. Structurile sandvici (fig. 2) posedă cel mai bun factor de calitate, reprezentat prin raportul dintre rezistenţă şi greutate specifică, superior materialelor de construcţie cunoscute.

Considerăm că am explicat, prin cele de mai sus, cele două linii de introducere a polimerilor în construcţii, prima prin

elemente de rezistență revoluționare, sub formă de prototipuri, iar a doua pentru elementele cu o durată de utilizare

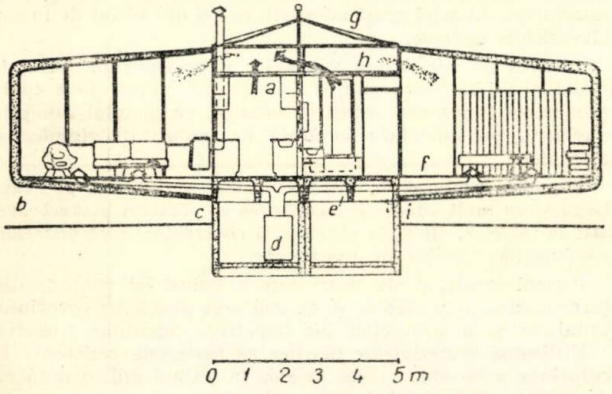
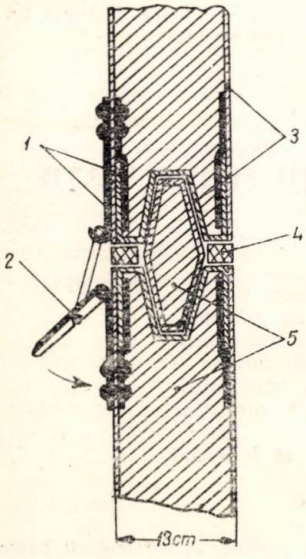


Fig. 1. Secțiune printr-un prototip de casă construit din structuri sandvici cu fețe din stratificate de poliesteri cu țesături de sticlă și miez din spume de poliuretani:
a — plafon translucid; *b* — element cu structuri sandvici; *c* — fundația de beton; *d* — instalația de aer condiționat; *e* — plăci portante de 2,5×2,5 m; *f* — elemente de rezistență înglobate în pardoseal, de 0,6×5m; *g* — plăci de acoperire 2,5×2,5 m; *h* — inel de tensiune; *i* = zonă de compresiune.

redusă, finisaje și instalații, sub forma unei producții de serie cît mai mari. Deoarece ultima categorie de elemente a început să se aplice la noi în țară, voi căuta să arăt rezultatele ce se pot obține și problemele care apar.



← Fig. 2. Secțiune printr-un element de perete portant cu structură sandvici: *1* — armătură din oțel; *2* — clemă de fixare; *3* — stratificat din poliester cu țesături de sticlă; *4* — spumă CPV plastifiat; *5* — spumă CPV dur.

Utilizarea polimerilor pentru finisaje

Polimerii se utilizează pentru pardoseli, placaje, tapete și vopsele pentru pereți interiori și exteriori, tîmplărie și armături pentru tîmplărie.

Utilizările polimerilor pentru pardosele apar sub cele mai diferite forme. Astfel, parchetul de stejar sau din plăci fibrolemnoase a început să se aplice cu adezivi din polimeri, atît pe bază de poliesteri, cum este Diacolul, cît și pe bază de esteri polivinilici, cum este Adevinul NC 40/50. Aceștia permit fixarea direct pe planșeul de beton, fără pardoseală oarbă și nu prezintă pericolul de pătare a pardoselii pe care îl prezintă adezivii pe bază de bitum. De asemenea, pardoselile de beton amestecat cu Vinacet E prezintă proprietăți mecanice ameliorate, nu se mai macină cu formare de praf și sînt impermeabile la benzină și uleiuri, proprietate valoroasă în garaje și încăperi industriale. Înrudite cu acestea ca tehnică de aplicare sînt masele de șpaclu pe bază de Vinacet E, care sînt prezentate în alt articol. Pardoselile tipice din polimeri sînt acelea pe bază de clorură de polivinil (C.P.V.) care se aplică sub formă de covoare, cu sau fără suport textil, sau de dale. Covoarele, la fel cu cele din linoleum sau de cauciuc, prezintă avantajul unei manopere reduse de aplicare, dar sînt superioare acestora în ceea ce privește rezistența la uzură și la solvenți, precum și prin posibilitatea de colorare nelimitată în culori vii sau pastel. Dalele necesită o manoperă mai ridicată, dar permit realizarea unor motive cu contraste de culori foarte plăcute. Adezivii pentru covorul fără suport textil pun unele probleme, deoarece prin elasticitatea covorului apar deplasări față de suport, care nu pot fi preluate eficace decît de un adeziv pe bază de cauciuc. În R.P.R. s-a studiat cu rezultate bune un adeziv pe bază de cauciuc natural, reticulat cu izocianați, numit „Plasticol", dar aceasta ar impune folosirea unui material din import. Cel mai bun cauciuc pentru această utilizare este policloroprenul, care este compatibil cu C.P.V. și prezintă rezistență ridicată în amestecuri fără negru de fum sau alt material de umplutură. Acest adeziv prezintă și avantajul unei manipulări mai ușoare în sensul că după aplicare pe covor și suport, se lasă să se usuce și apoi se așază covorul în poziție, pe cînd adezivii pe bază de polimeri, cum ar fi copolimerii de clorură și acetat de vinil, impun aplicarea covorului înainte de evaporarea solventului, deoarece după uscare, nu se mai lipesc. Deoarece policloroprenul se produce atît în U.R.S.S., cît și în C.S.R., procurarea lui, pînă va începe producția în țară, nu prezintă probleme.

Trecînd la finisajele pentru pereți interiori, soluția cea mai simplă este înlocuirea zugrăvelilor prin vopsele pe bază de Vinacet E. Liantul fiind sub formă de emulsie apoasă, aplicarea lui se face la fel de ușor ca a zugrăvelilor de apă, dar pelicula după uscare devine insolubilă și poate fi spălată cu apă și săpun sau cu benzină. Posibilitatea de a incorpora în vopsea cantități mari de material de umplutură mărește puterea de acoperire a neregularităților, reduce prețul și permite obținerea unei suprafețe variind de la semilucios la mat, după condițiile optime pentru încăperea respectivă. Pelicula de vopsea de cîțiva microni grosime nu poate mări mult rezistența tencuielii la loviri. Din această cauză, în încăperile unde pot apare astfel de solicitări, este recomandabilă folosirea unui lambriu, la partea inferioară a peretelui, din plăci fibrolemnoase (P.F.L.), foi de C.P.V. sau plăci stratificate din hîrtie impregnată cu polimeri de uree — sau melamină-formaldehidă. Uneori aceste materiale — în special stratificatele de melamină — se utilizează pentru a acoperi în întregime pereții, însă costul este ridicat, ceea ce nu justifică această aplicare decît în încăperi cu umiditate ridicată (camere de baie, bucătării) în locul placajelor de faianță, față de care necesită o manoperă de aplicare mai redusă.

Pentru camerele de baie se obține același rezultat cu foi de polistiren cu suprafețe mari și subțiri (0,2—0,5 mm) care devin mai rigide și mai decorative prin gofrare, în mașina de formare cu vid. Se folosesc și dale de polistiren, de mărimea celor ceramice, care permit realizarea unor motive decorative în culori diferite, dar trebuie produse în grosimi de 2—3 mm, deci sînt mai scumpe și montarea lor necesită mai multă manoperă. Pe aceeași linie de reducere a manoperei pe șantier, ca și covorul de C.P.V. se situează tapetele de hîrtie, care prin acoperire cu polimeri devin rezistente la spălat. Deoarece aceeași rezistență se obține cu vopselile pe bază de Vinacet E, prețul hîrtiei nu poate fi compensat decît la tapetele cu motive decorative în mai multe culori, eventual în relief, a căror realizare direct pe perete este foarte grea. Tapetele rezistente la spălat se pot obține în diverse moduri, din care menționăm: introducerea de Vinacet E în holender pentru a obține direct o hîrtie impermeabilă, aplicarea de polietilenă topită pe suprafața unui tapet decorat în prealabil, aplicarea unui strat de fond și a motivelor decorative din vopsea pe bază de Vinacet E pe o bandă de hîrtie obișnuită.

Problema finisajelor pentru pereții exteriori se poate considera rezolvată numai pe linia vopselelor din emulsii de polimeri, cum ar fi Vinacetul E, sau emulsiile de polimeri acrilici. Aceste vopsele prezintă o rezistență la intemperii și la eroziune superioară vopselelor pe bază de uleiuri sicative și, în plus, datorită emulgatorului macromolecular înglobat în peliculă, sînt impermeabile la apă și permeabile la vapori de apă, ceea ce permite aerisirea peretelui suport. Ele prezintă aderență bună pe toate materialele de construcție, în special pe beton, pe care vopselele de ulei nu aderă bine, din cauza alcalinității acestuia. Un efect asemănător de impermeabilizare, care nu împiedică aerisirea, se obține prin stropirea fațadelor cu metilsiliconat de sodiu. Acesta se aplică ca soluție apoasă și, după reacția cu bioxidul de carbon din atmosferă și cu ionii de calciu din tencuială, se transformă într-un polimer de siliconi hidrofob.

Problema unor polimeri sub formă de foi, care să permită aplicarea directă, fără tencuială, nu este rezolvată satisfăcător nicăieri pe glob. Unele stratificate din poliesteri cu țesături de sticlă întrunesc condițiile necesare, însă prețul lor este

prea ridicat pentru a fi folosite ca materiale de finisaj. În articole de specialitate, se menționează că și unele stratificate pe bază de polimeri fenol-formaldehidă (bachelită) ar îndeplini aceste condiții, însă din cauză că ele au tendința de a se colora în maron închis sub acțiunea luminii solare, domeniul lor de utilizare este foarte limitat. Clorura de polivinil se descompune în timp sub acțiunea directă a razelor solare și tot astfel polistirenul sau polietilena; polimerii de uree-formaldehidă se degradează în timpul ciclurilor repetate de umezire și uscare etc. Numeroase soluții, fie sub forma unor polimeri noi, fie sub forma unor stabilizatori pentru polimerii cunoscuți, se experimentează în diverse țări, însă confirmarea unei bune comportări în timp se lasă așteptată.

În domeniul materialelor numite de tîmplărie, deoarece pînă de curînd se făceau sau se mai fac încă din lemn, profilele extruse din C.P.V. plastifiat (Vinilin) și-au cîștigat în străinătate un loc definit ca mîini curente pentru balustrade, profile pentru treptele scărilor, pervaze și scafe pentru pardoseli sau profile pentru fixarea placajelor pe perete, profile de etanșare la uși și ferestre etc. Producerea lor experimentală a început și la noi în țară. De asemenea, drucărele și oliverele pentru uși și ferestre formate prin presare din materiale fenolice și aminoplaste la C. C. 1 au dat rezultate bune, în special după ce s-au produs forme corespunzătoare și s-au armat porțiunile solicitate puternic prin inserții textile. Pentru materialele de culoare închisă, polimerii fenolici dau rezultate bune, însă pentru culori pastel nu dispunem în prezent în țară decît de polimeri uree-formaldehidă, care nu rezistă bine la apă, deci nu corespund pentru drucărele de la ușile exterioare și de la camerele de baie. Această problemă se va rezolva complet cînd vom produce materiale de presare din polimeri de melamină-formaldehidă.

Producerea cercevelelor și tocurilor pentru ferestre din polimeri va reprezenta o realizare importantă, atît prin reducerea manoperei de fabricare, cît și mai cu seamă prin eliminarea neetanșeităților care se produc din cauza contracției neegale a lemnului la variații de umiditate. Dimensiunile mari și varietatea dimensiunilor care împiedică producția de mare serie fac dificilă amortizarea matrițelor, dar aceste dificultăți se pot reduce prin măsuri organizatorice. Cercevelele formate prin presare din materiale fenolice au dat rezultate bune în străinătate și prin folosirea unor materiale de presare din făină de lemn și, polimeri de culoare deschisă, s-ar rezolva și problema culorii. Avantajele sînt destul de mari pentru a merita un studiu amănunțit.

Utilizarea polimerilor în instalații

În instalațiile de apă rece, conductele de Durovin (C.P.V. neplastifiat) au trecut cu succes un examen după douăzeci de ani de funcționare. Prețul conductelor de scurgere și al celor de presiune pînă la un diametru de 100 mm este mai avantajos decît al celor de oțel și, în afară de aceasta, prezintă o rezistență la coroziune și o amortizare a transmiterii sunetelor mult mai bună decît cele de oțel. Datorită greutății specifice reduse, munca instalatorilor este mult mai ușoară, însă realizarea unui montaj corect este condiționată de o calificare specială a muncitorilor. La noi în țară s-au produs în laborator țevi din Durovin, cu proprietăți asemănătoare celor străine, însă pe lîngă organizarea producerii lor pe scară mare, trebuie să se asigure utilajele pentru formarea prin injecție a accesoriilor (coturi, teuri, reducții etc.). În lipsa lor, montajul necesită o manoperă foarte ridicată și rezultatele sînt nesatisfăcătoare. Din țevi și foi de Durovin se pot confecționa sifoane de pardosea, rezervoare și flotoare pentru closet etc. În problema robinetelor, s-a pus la punct o bachelită armată cu fibre sintetice și relonul de formare prin injecție, ambele corespunzătoare pentru această fabricație, care întîrzie, deoarece constructorii tergiversează alegerea modelului de robinet pentru a se construi matrițele necesare.

Pentru conductele exterioare, tuburile de polietenă au fost verificate în străinătate și imediat ce va intra în funcțiune o unitate de polietenă de capacitate mare, se va putea începe fabricarea lor. Tuburile de polietenă au și alte utilizări; de exemplu sub forma unor secțiuni închise la capete, introduse în conductele metalice, le feresc pe acestea de plesnire prin îngheț, deoarece dilatarea produsă prin înghețarea apei este preluată elastic de tubul de polietenă.

Rămîne deschisă problema țevilor pentru conducte de apă caldă, deoarece țevile de Durovin sau polietenă, chiar de densitate mare, nu prezintă suficientă rezistență la 90—100°C. Țevile din poliesteri armați cu fibre de sticlă sînt prea scumpe pentru conductele de apă caldă de 6 sau de 10 at. Soluția economică poate veni, fie de la aliaje de copolimeri metilstiren-nitrilacrilic, fie de la polipropenă, însă pentru moment lipsește experiența pe scară mare atît în țară, cît și în străinătate.

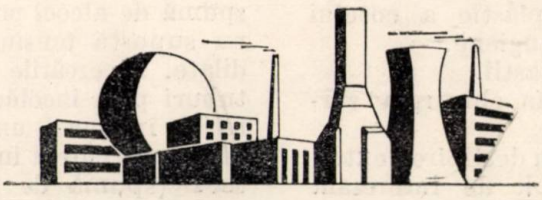
Trecînd la instalațiile electrice, apare problema izolării conductorilor. Experimental s-au produs copolimeri clorură-acetat de vinil, care au dat rezultate bune, însă trebuie organizată producția pe scară mare. La fel se prezintă situația și pentru țevile tip ÎP din Durovin. Există o experiență ceva mai mare în producerea conductorilor „intenc" izolați cu straturi succesive de cauciuc și C.P.V., dar nici aici nu s-a ajuns la o formulă unanim acceptată, fiind încă discuții și asupra modului de realizare a instalației cu acești conductori. Accesoriile electrice, ca: prize, ștechere, dulii, întreruptoare se produc cu succes din polimeri fenolici și, afară de completarea sortimentului cu piese de culoare deschisă din polimeri de melamină-formaldehidă, producția este bine organizată.

Concluzii

Polimerii și tehnologiile de fabricare pentru finisaje și instalații au fost puse la punct pe scară mică, cu excepția unor produse semnalate, la nivelul tehnicii mondiale. Pentru majoritatea produselor a rămas organizarea fabricației pe scară mare, pentru a acoperi nevoile interne și pentru unele tipuri de polimeri, cum ar fi cei de polietenă sau de melamină-formaldehidă, chiar organizarea producției polimerilor, în unități de capacitate mare și deci economice. În paralel, trebuie studiate problemele care nu sînt încă rezolvate nici pe plan mondial.

La celelalte categorii de materiale de construcție, pentru izolări termice, fonice și hidrofuge, precum și pentru învelitori, care nu au putut fi cuprinse în acest articol, situația este aproximativ aceeași.

De asemenea, s-au pus la punct materiale pentru construcția elementelor de rezistență din polimeri și trebuie organizată verificarea comportării lor în timp, pe scară cît mai mare.



APLICAȚII MEDICALE ȘI CHIRURGICALE ALE MASELOR PLASTICE

Varietatea și calitățile excepționale ale materialelor plastice au făcut posibilă utilizarea lor și în acest domeniu, în care, pe lîngă însușirile generale de : elasticitate, flexibilitate și inerție chimică, se mai cer și calități specifice după utilizare. Astfel, materialele plastice care vin în contact direct cu corpul omenesc nu trebuie să fie toxice, cele utilizate pentru aparate de transfuzie, vase de centrifugare etc. trebuie să fie transparente. O condiție aproape generală este rezistența la temperatura de 100—120°C în vapori, majoritatea obiectelor trebuie să fie sterilizate înainte de utilizare și, după importanța piesei fabricate, trebuie să suporte una sau mai multe sterilizări. În cazul special în care sînt utilizate pentru înlocuirea de vase în corpul omenesc, condițiile sînt și mai numeroase și mai exigente. Deși problema fabricării acestor articole este dificilă, dată fiind importanța problemei, fabricanții de materiale plastice au găsit multe și interesante rezolvări.

Una dintre cele mai vechi și mai răspîndite utilizări este confecționarea de *dinți sintetici* și de *proteze dentare*. Încă din 1935, Rulser a confecționat pentru prima oară o proteză dentară. Materialul consacrat este polimetacrilatul de metil în praf fin, care se amestecă cu monomerul lichid. Polimerizarea se făcea la 100°C în apă la fierbere. Din această pricină, aplicațiile erau limitate. S-a căutat un catalizator care să permită polimerizarea rapidă la 37°C. În 1941, Schnebe a găsit un catalizator, dar era o substanță toxică, care nu putea fi utilizată la polimerizarea în gură. Trebuia găsită o substanță neutră cu *p*H între 7 și 8, *p*H-ul salivei fiind circa 6,7. Problema a fost rezolvată și astăzi se prepară praful amestecat cu catalizator care în momentul utilizării se amestecă cu monomerul lichid și în 10 minute polimerizarea este terminată, putîndu-se realiza lucrări chiar în gura pacientului. Domeniul protezelor dentare și al fabricării dinților sintetici este și astăzi cercetat și apar brevete pentru fabricarea de asemenea materiale din esteri ai acizilor acrilic și metacrilic, cu diferite adaosuri, ca de exemplu diglicol monometil eter.

Rășinile acrilice cu dibutilftalat sub formă de filme stratificate se utilizează în fabricarea ochilor artificiali, pentru iris.

În confecționarea *protezelor generale*, polimetacrilatul de metil înlocuiește parafina. Astfel el este utilizat în :

1. Ortopedie, în tratarea osteo-artritei șoldului și în cazurile de ortoplastie a cotului și articulațiilor metacarpofalangiene.

2. În neurologie, în cranioplastii.

3. În oto-rino-laringologie în chirurgia surdității.

4. În chirurgia pulmonară în deslipirea extrapleurală. Ultimul caz deosebit de interesant a fost experimentat cu succes și în țara noastră, încă de acum cîțiva ani. Polimetacrilatul de metil se utilizează aici sub forma unor mici sfere goale, de 2—3 cm diametru, cu care se umplu cavitățile chirurgicale în plămînii bolnavilor de tuberculoză. Sferele sînt ușoare, rezistente la presiuni puternice și perfect tolerate de organism.

Polimetacrilatul de metil se mai utilizează la fabricarea de porțiuni ale cutiei craniene.

Plămînul plastic, care înlocuiște cu succes plămînul de oțel, are dimensiunile unei jachete care înfășoară bustul pacientului, lăsîndu-i o anumită ușurință de mișcare pentru brațe și picioare. Acest aparat este construit din două foi de plexiglas, de 4—5 mm grosime. Greutatea lui este de 2,5 kg (cel de oțel 250 kg); prețul este de cel puțin jumătate față de al celui de oțel.

Cea mai spectaculoasă și mai importantă utilizare a maselor plastice în *domeniul chirurgiei* este înlocuirea vaselor din corpul uman, în special a arterelor. Problema înlocuirii vaselor bolnave cu vase sănătoase datează de foarte multă vreme. A fost pusă încă din 1912, cînd se utilizau vase luate de pe cadavre. Operațiile de acest gen erau rare. O dată cu evoluția tehnicii chirurgicale, a crescut și numărul intervențiilor de acest fel și s-a pus problema fabricării acestor vase din materiale sintetice. De data aceasta, problema era mult mai complicată, condițiile cerute fiind mai numeroase și mai speciale. Fiind vorba de tuburi care rămîneau în corpul omenesc, substanțele utilizate trebuiau să fie complet netoxice și să nu aibă proprietăți iritante. Un asemenea tub trebuie să aibă o căptușală interioară netedă, peste care sîngele să nu se închege (arterele umane au un interior extrem de neted, cu o sarcină electrică negativă, care respinge celulele sîngelui); suprafața exterioară a tubului trebuie să fie poroasă, așa încît tubul să fie permeabil pentru fluidele țesuturilor; tubul trebuie să fie flexibil și elastic și să nu prezinte neregularități care ar provoca vîrtejuri și ar duce la formare de chiaguri; să fie suficient de îngust pentru a rezista presiunii sîngelui (circa 300 mm col Hg) și pulsațiilor inimii. Începînd din anul 1952, s-au experimentat în acest scop țesături din fibre sintetice nylon, terilenă, rayon, care dădeau satisfacție pentru vasele mari, nu însă și pentru cele mici. În ultima vreme s-a experimentat spumă de alcool polivinilic. Materialul nepresat nu suportă tensiunea arterială, tinzînd să se dilate. Încercările au continuat realizîndu-se tuburi prin încolăcirea și presarea acestui material în jurul unor mandrine. Materialul se utilizează curent în Anglia, sub numele de Grosthex (spumă de alcool polivinilic). Tuburile

realizate au proprietăţi elastice asemănătoare arterelor, nu fac uşor creţuri, au suprafaţă exterioară poroasă şi suprafaţă interioară relativ netedă. Cu o tehnică specială se pot realiza tuburi în formă de Y, cum este aorta (cel mai larg vas arterial). Pentru atingerea unei suprafeţe perfect netede se fac tratamente chimice : sulfurare sau siliconare prin care se introduc şi radicali electronegativi, care să respingă celulele electronegative ale sîngelui.

Rezultate bune au dat siliconii, care după vulcanizare la cald pot fi utilizaţi pentru fabricarea de elemente de înlocuire : artere artificiale, esofaguri, porţiuni de intestin.

Pentru înlocuirea secţiunilor de vene sau artere se mai pot fabrica tuburi flexibile din nylon, care sînt prelucrate special pentru ca să nu se răsucească. Pentru fabricarea de proteze şi de epiteze se utilizează siliconii vulcanizaţi la rece, care prin adaos de întăritori capătă gradul de rigiditate dorit. Prin încorporarea de fibre de sticlă, pudră de fildeş sau de oase, sau de alte materiale plastice inalterabile, se măreşte rezistenţa protezelor fabricate. Materialele pot fi colorate după dorinţă. În cazul în care se utilizează în fabricaţie fibre sintetice, articolul de proteză are o constituţie analogă cu aceea a ţesuturilor naturale. După vulcanizarea la rece, se obţine un ansamblu perfect, care se poate repara uşor. Se confecţionează astfel diferite părţi ale feţei, ale falangelor, pulpe, picioare artificiale. Articolele au o transparenţă excelentă, o mare stabilitate în prezenţa apei, a produselor de spălare, precum şi a secreţiilor corpului omenesc. În chirurgia facială se utilizează clorura de polivinil pentru reconstituirea de părţi de nas, urechi, obraji, fixarea piesei făcîndu-se cu diferiţi adezivi.

Tuburi de răşini vinilice pot fi utilizate şi pentru tubajele gastrice. În acest caz, o atenţie deosebită trebuie dată alegerii plastifiantului, netoxicitatea fiind condiţia esenţială.

Neurochimia utilizează un film de politenă pentru a forma o membrană artificială, care să înlocuiască sub învelişul cranian dura mater, care se poate regenera între film şi arachnoidă.

Politena se poate utiliza şi pentru confecţionarea spetezelor chirurgicale. Acestea se obţin încălzind împreună, la o temperatură peste temperatura de înmuiere a politenei, o foaie de politenă pusă în contact cu o foaie de poliuretan expandat şi dîndu-le forma dorită în timp ce sînt fierbinţi.

Politena de densitate înaltă îşi mai găseşte o utilizare într-un domeniu auxiliar (învăţămîntul medical) în fabricarea de mici schelete anatomice.

Forme ortopedice se pot fabrica dintr-un material compus dintr-o răşină de melamină-formaldehidă în formă de pudră uscată cu sau fără ghips de Paris şi un catalizator, care nu trebuie să întărească răşina cînd se usucă în timpul stocării, dar care se întăreşte în stare umedă la 149°C. Se obţin forme cu proprietăţi de rezistenţă bune şi fără greutate excesivă. Suprafaţa poate fi acoperită cu o dispersie din catalizatorul de întărire, de exemplu clorură de amoniu şi polietilenglicol. Un procedeu mai nou recomandă utilizarea de straturi alternative dintr-un produs de condensare intermediar pe bază de melamină-formaldehidă liate cu ghips de Paris, în bandajele ortopedice, în vederea reducerii sensibilităţii la apă şi a greutăţii formei ortopedice fabricate.

O altă utilizare a maselor plastice foarte răspîndită în chirurgie este la confecţionarea *pansamentelor* şi *bandajelor*. Materialele utilizate sînt foarte variate şi formele de utilizare de asemenea. Ca pansamente se pot utiliza : hidratul de celuloză regenerat, care se poate steriliza la 120°C ; alginatul de sodiu gelificat (transparent, solubil) se aplică pe răni, se poate steriliza la 150°C ; alginatul de calciu (se sterilizează tot la 150°C) formează un pansament mai robust şi mai suplu ; poliadipaţii de glicol pot fi utilizaţi ca unguent (şi în cremele de cosmetică).

În confecţionarea bandajelor se cere o condiţie principală : bandajul trebuie să fie permeabil pentru vapori de apă, dar insolubil în apă. Se poate obţine în acest scop un film subţire dintr-un copolimer flexibil de acid acrilic, acid metacrilic sau acrilamidă şi un ester acrilic sau metacrilic.

Materialele plastice pentru acest scop se mai pot utiliza şi în alt mod. Un material textil în formă de plasă se acoperă prin impregnare cu un polimer care formează film, ca de exemplu răşină vinilică, nylon, acetat de polivinil, polimer acrilic sau cauciuc sintetic ; filmul se acoperă cu un adeziv.

Un alt material constă dintr-un amestec al unui copolimer de 25% acrilonitril şi 75% butadienă şi un copolimer de 20% acetat de vinil şi 80% clorură de vinil. În acest amestec este nevoie de mici cantităţi de plastifiant, de exemplu : dimetoxietilftalat.

Pentru chirurgie este foarte interesantă fabricarea de *suturi* din materiale plastice. Ca şi la bandaje, se poate utiliza un material în fire acoperite cu polimer sau filamente din polimerii respectivi. Condiţia principală este să reziste la sterilizarea prin fierbere. Astfel, fire de mătase sau bumbac se impregnează cu un copolimer de clorură de viniliden într-un solvent volatil, de exemplu tetrahidrofuran sau dioxan. Filamente de polimeri ca atare se pot fabrica din polimeri de acrilonitril sau copolimeri. Aceste filamente pot fi sterilizate la temperaturi de peste 120°C.

Recent s-a încercat cu succes înlocuirea firelor pentru suturi cu benzi adezive din materiale plastice, cu ajutorul cărora se fixează marginile

rănii. Benzile sînt perforate așa încît secreţiile rănii se pot scurge. Vindecările sînt rapide, la vindecare plasturele se desprinde și cade singur.

După o tehnică nouă, se pot utiliza pansamente prin vaporizare, atunci cînd este posibil. Se face un acoperămînt protector pe bază de rășină vinilică, care se aplică pe răni, pe arsuri, pe zgîrieturi. Pansamentul lasă libertate de mișcare, permite circulația sanguină, se îndepărtează ușor și se face o economie de timp la pansarea rănii.

O utilizare din ce în ce mai largă o au materialele plastice la confecționarea seringilor, a vaselor de centrifugare, a aparatelor de *transfuzie* și *perfuzie*. Condițiile ce se cer materialului sînt : să nu fie toxic, să fie transparent pentru a se putea supraveghea procesul de infiltrare ; dar transparența trebuie să fie însoțită de flexibilitate și elasticitate și materialul nu trebuie să fie degradat. Se mai cere o deosebită rezistență la sterilizare (un aparat necesitînd utilizare repetată). În confecționarea aparatelor de transfuzie se poate utiliza clorura de polivinil cu greutate moleculară mare, plastifiată și stabilizată : se construiesc tuburi, rezervoare și cutii de transfuzie. Aparatele sînt extrudate și au filtru de poliamidă. Aparatul trebuie sterilizat la 120°C și nu suportă decît o sterilizare. Din același material se pot face și aparate de perfuzie fără filtru. Poliamidele nylon și rilsan s-au dovedit superioare în acest domeniu ; accesoriile sînt formate, nu extrudate. Sîngele în contact cu poliamidele nu se coagulează și alunecă pe pereții recipientelor și tuburilor, fără cea mai mică aderență. Aparatele din nylon de 0,9 mm grosime nu se alterează după sterilizări repetate, cu condiția ca să se lucreze într-o atmosferă umedă pentru a le păstra suplețea. După cîtva timp se produce o îngălbenire datorită unui fenomen de oxidare, fără ca transparența și suplețea să sufere. Poliamida rilsan rezistă la sterilizare pînă la 140°C, fără deformare. Se pot face 15—20 sterilizări.

În alte scopuri medicinale mai restrînse se utilizează rășini schimbătoare de ioni, cum sînt cele obținute prin condensarea fenolului sau a rezorcinei cu formaldehidă și metabisulfit de potasiu, la temperaturi sub 80°C.

Un amestec de o rășină schimbătoare de ioni cationică fin divizată și o pudră co-bază se utilizează pentru refacerea *p*H-ului normal al pielii, cînd acesta a fost schimbat din cauza unei maladii.

Antiseptici puternici se obțin prin dizolvarea iodului într-o soluție apoasă a unui copolimer de anhidridă maleică și un eter vinilic, de exemplu eterul metilvinilic, sau se poate utiliza o soluție de iod în polimeri de acid acrilic.

Din cele expuse se vede că posibilitățile de aplicare a polimerilor înalți în medicină sînt încă foarte numeroase și studiile în acest domeniu sînt conduse cu mare intensitate pentru rezolvarea unor probleme pe cît de dificile, pe atît de vitale.

COLORANȚI REACTIVI

Ing. A. Süszer

Vopsirea fibrelor textile este un fenomen complex fizico-chimic al cărui mecanism nu este elucidat complet nici pînă în prezent. Atît este cert, că structura chimică a colorantului, precum și natura fibrei de vopsit au un rol decisiv asupra efectului obținut.

Prin faptul că materialele textile trebuie să fie supuse unor spălări repetate, vopsirile efectuate cu coloranți organici trebuie să reziste atît la apă, cît și la agenți de spălare, avînd o reacție mai mult sau mai puțin alcalină. O vopsire rezistentă nu se decolorează la fierbere, nici la spălări repetate. Această problemă constituie o preocupare permanentă a specialiștilor și există în prezent mai multe soluții pentru obținerea vopsirilor rezistente la spălat, și anume :

1. Folosirea coloranților de cuvă sau a coloranților de cuvă solubilizați prin diferite metode.

2. Folosirea coloranților de sulf.

3. Folosirea coloranților insolubili, sintetizați pe fibră (coloranți naftolici, ftalogeni).

4. Retratarea vopsirilor obișnuite cu diferiți compuși organici sau anorganici, care formează combinații insolubile sau puțin solubile cu coloranții.

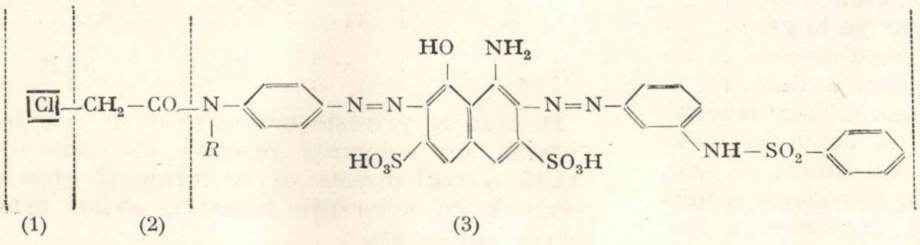
Niciuna dintre aceste metode nu rezolvă pe deplin satisfăcător problema, fie din cauza prețului ridicat al coloranților, fie că aplicarea metodei este greoaie, sau pentru că rezultatele obținute nu mai satisfac exigențele pretențioase ale consumatorilor.

Abia în ultimii trei ani s-a reușit a se găsi o soluție mai adecvată, prin descoperirea coloranților reactivi care, după cum arată și denumirea lor, reacționează chimic cu fibra, devenind astfel o parte integrantă a moleculei fibrelor vopsite.

În scopul realizării acestui efect, colorantul reactiv conține în molecula sa una sau mai

multe grupe reactive, care formează legături homeopolare cu grupele hidroxilice sau aminice ale fibrei. Deci, în locul adsorbției fizico-chimice reprezentînd un echilibru reversibil între colorantul din soluție și cel fixat pe fibră, se beneficiază de acțiunea forțelor chimice mai temeinice.

Istoria descoperirii coloranților reactivi este foarte interesantă și confirmă faptul că multe descoperiri importante trec neobservate la timpul lor. Astfel, este interesant de remarcat că primul colorant reactiv a fost descoperit de peste 30 de ani [1], fără însă a fi recunoscut ca atare de inventatori. Ne referim la coloranții pentru lînă, care conțin în molecula lor, conform revendicării, *m*- sau *p*-amino-acetanilide, în care grupa de acil conține un halogen în poziția ω. Un astfel de colorant are, de exemplu, următoarea structură chimică :



unde *R* este o grupă alchil sau cicloalchil, avînd cel mult șase atomi de carbon în molecula ei.

Conform descrierii brevetelor respective, coloranții de acest tip nou sînt foarte rezistenți la spălat, ceea ce este și normal, avînd în vedere că atomul de clor mobil (în chenar gros pe figură), din radicalul cloracetil, reacționează cu grupele aminice sau hidroxilice din lînă, conform schemei :

$$\text{Lînă}-NH_2 + Cl-CH_2-CO-\text{colorant} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \text{lînă}-NH-CH_2-CO-\text{colorant} + HCl$$

Este evident însă că, clorul din radicalul cloracetil nu este suficient de mobil în mediul acid în care se vopsește, și astfel, pentru desăvîrșirea completă a reacției, ar fi necesară o fierbere mai îndelungată. Așadar, halogenul mobil ca factor principal al coloranților reactivi a trebuit să mai aștepte timp de peste trei decenii, pînă la folosirea preconizată la început.

Privind atent structura chimică a colorantului menționat, se poate observa că, un colorant reactiv conține în molecula sa trei constituenți tipici, neapărat necesari scopului urmărit, și anume :

1. O grupă mobilă de halogen sau o altă grupă mobilă.

2. O grupă purtătoare a grupei mobile.

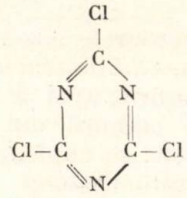
3. Un colorant organic, solubil în apă.

Solubilitatea colorantului organic se datorește mai ales prezenței grupelor sulfoacide, $-SO_3H$ în moleculă.

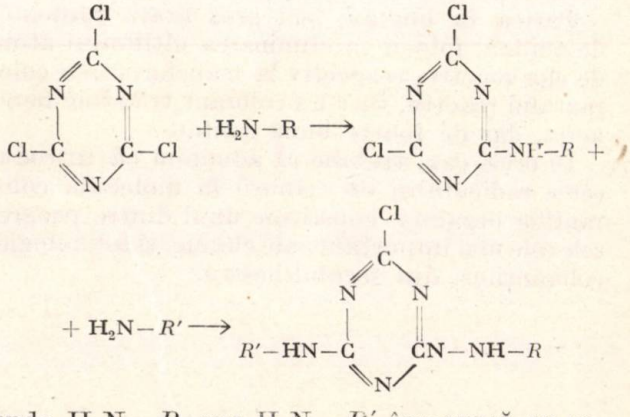
Compoziția de mai sus este caracteristică, fără nici o excepție cunoscută pînă în prezent, pentru toate tipurile de coloranți reactivi.

Ne vom ocupa aici întîi de coloranții reactivi care conțin în molecula lor, ca grupă mobilă, atomi de clor.

În acest tip de coloranți reactivi, purtătorul atomului de clor mobil este clorura de cianuril (triclortriazina simetrică) :

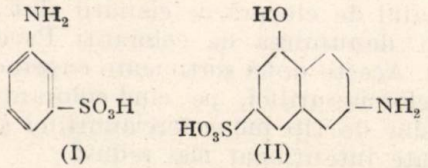


care conține în moleculă trei atomi de clor, mobili. Fiecare dintre cei trei atomi de clor are un alt grad de activitate, și anume : un atom de clor reacționează la 0°C, al doilea atom de clor la 35 — 40°C, iar al treilea numai la temperaturi mai ridicate. Din cauza acestui mecanism treptat de reacție, se pot sintetiza coloranți, care conțin radicalul de cianuril cu unu sau cu doi atomi de clor mobil. Sinteza unui clolorant reactiv, pe bază de clorură de cianuril, se reprezintă schematic în modul următor :

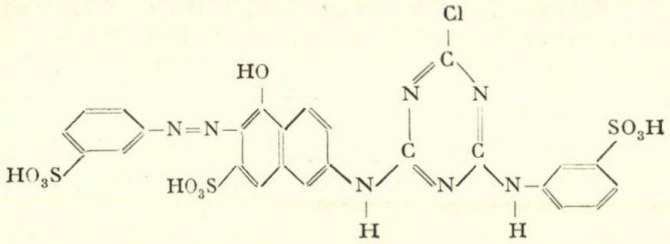


unde H_2N-R, sau H_2N-R' înseamnă un colorant care conține în molecula lui o grupă aminică liberă.

Din exemplul care urmează, se poate vedea aplicarea acestui principiu la sinteza unui colorant reactiv pe bază de clorură de cianuril. Se întrebuințează, de exemplu, ca produse intermediare, acid metanilic (I), acid J (II) și clorură de cianuril :



și se obține colorantul de mai jos :



trecînd prin următoarele faze : întîi se condensează o moleculă de acid metanilic cu clorură de cianuril, apoi se condensează clorura de cianuril din nou cu acidul J și, în sfîrșit, se cuplează acidul J cu acidul metanilic diazotat.

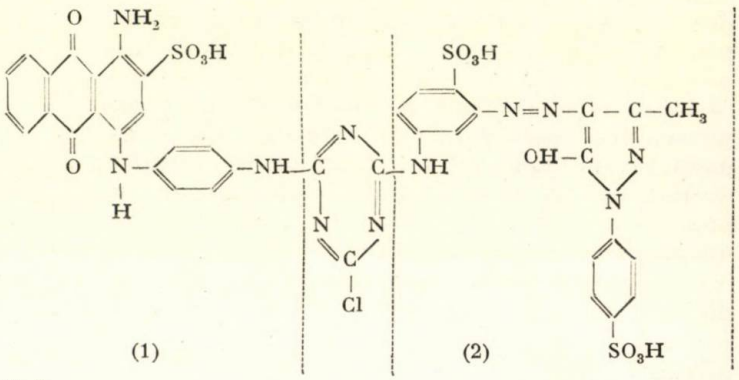
Și aici trebuie observat faptul curios că descoperirea coloranților reactivi pe bază de clorură de cianuril a fost făcută virtualmente încă în jurul anului 1920 [2], însă inventatorii au trecut pe lîngă această descoperire fără a recunoaște importanța ei. Mai mult chiar, avînd în vedere că la sinteza coloranților reactivi cianurilici nu s-au folosit la condensare, în majoritatea cazurilor, decît doi atomi de clor, al treilea atom de clor mobil, considerat atunci nu numai ca inutil, dar și dăunător, a fost eliminat din molecula colorantului, prin încălzire cu alcali sau prin condensare cu o amină aromatică (de exemplu, anilină).

Un colorant tipic de acest gen este colorantul verde trisazoic de mai jos.

Partea în chenar mai gros arată radicalul de anilină, folosit la eliminarea ultimului atom de clor reactiv, respectiv la transformarea colorantului reactiv, într-un colorant trisazoic nereactiv, dar de foarte bună calitate.

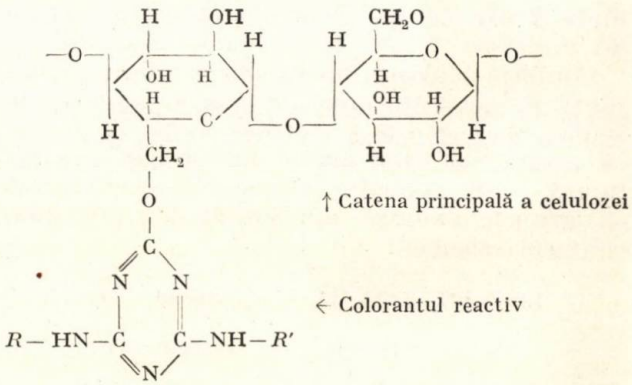
În orice caz, trebuie să admitem că introducerea radicalului de cianuril în molecula coloranților organici constituie unul dintre progresele cele mai importante ale chimiei și tehnologiei coloranților, din secolul nostru.

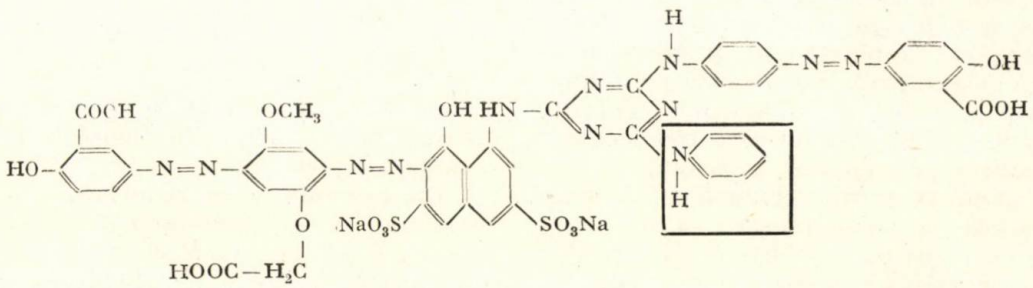
Efecte foarte interesante se pot obține prin condensarea clorurii de cianuril cu doi coloranți diferiți, avînd fiecare dintre ei o altă culoare. Astfel, prin condensarea colorantului antrachinonic albastru (1) și a colorantului galben fenilmetil-pirazolonic azoic (2) cu o moleculă de clorură de cianuril, se obține un colorant verde avînd următoarea structură chimică :



(1) (2)

În ceea ce privește mecanismul de reacție a vopsirii cu coloranți reactivi clorcianurilici, există dovezi directe că se formează eteri de celuloză cu coloranții reactivi, avînd următoarea constituție :





Coloranții reactivi care conțin în molecula lor radicalul de clorură de cianuril sînt cunoscuți sub denumirea de coloranți Procion și Cibacron. Aceste două sortimente cuprind coloranți diclorcianurilici, pe cînd coloranții Procion H sînt de tip monoclorcianurilici și au o reactivitate intenționat mai redusă.

Cercetările au dovedit că numai hidroxilul primar $-CH_2OH$ din molecula celulozei suferă o esterificare, pe cînd cele două grupe hidroxilice secundare din unitatea de glucoză a catenei principale nu iau parte la reacție.

Reacția cu hidroxilul primar a fost dovedită, pe de o parte prin vopsirea celulozei de colo-

ranți reactivi, în stare dizolvată într-o soluție de oxid de cupru amoniacal (cuoxan), unde se știe că hidroxilii secundari sînt blocați prin complexare cu cupru, iar pe de altă parte, prin faptul că acești coloranți reactivi nu vopsesc de loc alginatul de sodiu, care are o structură similară cu celuloza, conținînd însă în locul hidroxilului primar o grupă carboxilică.

Reacția colorantului cu fibra poate fi dovedită, între altele, și prin aceea că, prin reducerea pe fibră a unui colorant reactiv azoic, cu hidrosulfit de sodiu sau cu un alt agent reducător, fibra conține o amină fixată rezistent la spălat. Prin diazotarea aminei pe fibră și prin cuplarea compusului diazoic rezultat cu un naftol, se formează din nou un colorant rezistent la spălare. De altfel, coloranții reactivi nu pot fi extrași din fibră nici chiar la fierbere, cu ajutorul solvenților specifici ai coloranților organici, ca de exemplu, cu piridină sau cu dimetil-formamidă.

Cu toate că există multe posibilități teoretice pentru obținerea coloranților reactivi cu atomi de clor mobili, nu se întrebuințează în acest scop, după cunoștințele noastre, decît clorură de cianuril.

Ca tipuri de compuși halogenați, posibili pentru sinteza coloranților reactivi, se pot menționa următoarele :

$$-CO-Cl\,;\ -SO_2-Cl\,;\ -O-CH_2-CH_2-Cl\,;$$

$$-SO_2-CH_2-CH_2-Cl\,;\ -CO-NH-CH_2-Cl \text{ etc.}$$

Scurt timp după apariția coloranților reactivi pe bază de clorură de cianuril, s-a pus în circulație o nouă clasă de coloranți reactivi, a căror constituție chimică poate fi reprezentată în modul următor [3] :

$$\text{Colorant}-SO_2-\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{CH}}-\underset{\displaystyle R''}{\underset{|}{\overset{\displaystyle R'}{\overset{|}{C}}}}-O-Z$$

în care R, R' și R'' pot fi hidrogen sau un radical de hidrocarbură inferioară, iar Z un acid polibazic. Se poate observa că și acești coloranți constau din trei constituenți, adică din colorantul propriu-zis, care conține grupe solubilizante, dintr-un purtător reprezentat aici prin grupa

$$-SO_2-\underset{\displaystyle R'}{\underset{|}{CH}}-\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{\overset{\displaystyle R'''}{\overset{|}{C}}}}-O-$$

și din grupa reactivă Z.

Acidul polibazic Z este de obicei acidul sulfuric, dar poate să fie și acid fosforic, acid boric sau chiar acizi polisulfonici din seria benzenului sau a naftalinei sau acizi naftalinpolicarboxilici. Grupa caracteristică a acestor coloranți (purtătorul și grupa reactivă Z) poate să fie cuprinsă odată sau de mai multe ori în molecula colorantului, iar colorantul poate să aparțină oricărei grupe de coloranți organici.

Introducerea grupei reactive în acest tip de coloranți se realizează prin folosirea unor produse intermediare, care conțin în molecula lor grupe reactive. Grupa reactivă se introduce în produsul intermediar cu ajutorul unei grupe sulfin-acidă, care se transformă prin acțiunea alcoolului β-cloretilic sau a oxidului de etilenă, în alcoolul corespunzător :

$$R-SO_2H+Cl-CH_2CH_2-OH \longrightarrow$$

$$\longrightarrow R-SO_2-CH_2CH_2-OH+HCl$$

sau

$$R-SO_2H+\underset{\displaystyle CH_2-CH_2}{\overset{\displaystyle O}{\diagup\!\diagdown}} \longrightarrow R-SO_2-CH_2CH_2-OH$$

Compusul alcoolic rezultat se transformă apoi în esterul acid al acidului sulfuric sau al unui alt acid polibazic, cu ajutorul acidului însuși, al sării acide a acidului sau al sării metalelor alcaline a acidului clorsulfonic etc., în grupa reactivă :

$$R-SO_2-CH_2CH_2-OH+H_2SO_4 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow R-SO_2-CH_2CH_2-O-SO_2-OH$$

Dacă se întrebuințează în loc de alcool β-cloretilic sau oxid de etilenă, compuși substituiți, ca de exemplu alcoolul β-clorpropionic, oxidul de propilenă, 1,2-butilen-oxid sau derivații acestora, atunci se obțin alcooli substituiți de tipul :

$$-SO_2-\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{CH}}-\underset{\displaystyle R'}{\underset{|}{\overset{\displaystyle R''}{\overset{|}{C}}}}-OH$$

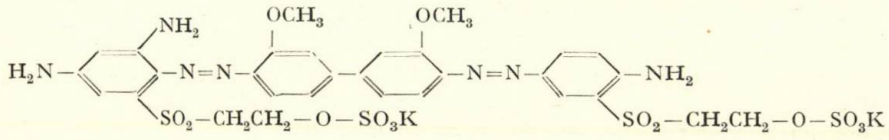
care pot fi transformați, de asemenea, în esteri acizi reactivi.

Dacă produsele intermediare de tipul

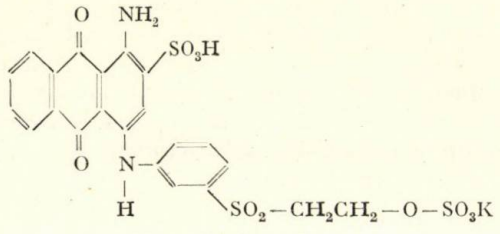
$$R-SO_2-CH_2CH_2-O-SO_2-OH$$

conțin grupe aminice, pot fi diazotate și apoi cuplate cu fenoli sau cu amine aromatice sau pot fi cuplate cu alte produse intermediare aromatice, diazotate.

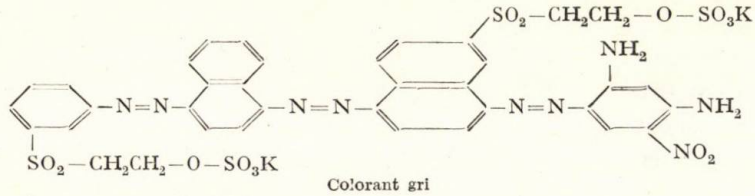
Se dau mai jos exemple tipice de coloranți reactivi, care aparțin acestei clase (coloranți Remazol):



Colorant portocaliu



Colorant albastru



Colorant gri

Mecanismul de vopsire cu acest tip de coloranți reactivi este prezentat de autori ca o vinilsulfonare a fibrelor textile, în două faze, conform schemei:

$$R-SO_2-CH_2CH_2-O-SO_3Na \xrightarrow{\text{alcali}}$$

$$\longrightarrow R-SO_2-CH=CH_2+Na_2SO_4$$

$$R-SO_2-CH=CH_2+HO-\text{Celuloză} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow R-SO_2-CH_2CH_2-O-\text{Celuloză}$$

Considerăm însă că existența acestor reacții în condițiile vopsirii este foarte puțin probabilă. Pînă la facerea dovezii că și acei coloranți care conțin în molecula lor exclusiv grupe $-SO_2-CH=CH_2$, în locul grupelor $-SO_2-CH_2CH_2-O-SO_3H$ reacționează cu fibrele, sîntem de părere că aici are loc o reacție de eterificare, conform ecuației:

$$\text{Colorant}-SO_2-CH_2CH_2-OSO_3H+HO-\text{Celuloză} \xrightarrow{Na_2CO_3}$$

$$\longrightarrow \text{Colorant}-SO_2-CH_2CH_2-O-\text{Celuloză}+$$

$$+Na_2SO_4+CO_2+H_2O$$

între celuloza și alcoolul format, în stare născîndă, prin scindarea esterului acid.

*

Rentabilitatea folosirii coloranților reactivi este deocamdată discutabilă.

Prețul lor actual este în jurul prețului coloranților de cuvă și este chiar în cazul coloranților de cuvă albastru și verde, ceva mai ridicat. Desigur că operațiile de vopsire continuă la rece, care se realizează cu ajutorul coloranților reactivi, constituie un mare avantaj. Acest avantaj este însă oarecum contrabalansat prin faptul că rezistențele coloranților reactivi (în special rezistența lor la lumină) sînt în general inferioare rezistențelor coloranților de cuvă. De asemenea, sortimentul coloranților reactivi este în prezent incomplet.

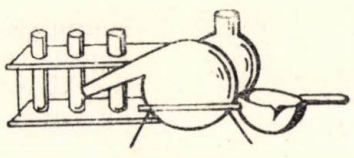
Un dezavantaj important al coloranților reactivi este acela că ei reacționează nu numai cu grupele hidroxilice din fibră, dar și cu ionii de hidroxil din mediul de vopsire (apa, alcalii). Aceasta înseamnă că o parte a colorantului reactiv, introdusă în baia de vopsire, se hidrolizează înainte de a se putea fixa pe fibre, transformîndu-se într-un colorant obișnuit, nereactiv. Colorantul obișnuit care s-a format prin hidroliză trebuie să fie eliminat din fibră, deoarece acesta ar micșora rezistența la splălare a materialului vopsit. Pierderile cauzate de hidroliză colorantului se cifrează la circa 25%.

Prețul relativ ridicat al coloranților reactivi cunoscuți pînă în prezent este cauzat de complexitatea metodelor de sinteză, precum și de prețul ridicat al unor produse intermediare. Pe măsură ce se vor găsi metode noi și mai simple pentru obținerea acestor coloranți, rentabilitatea folosirii lor și importanța lor industrială va crește treptat.

În orice caz, chimia și tehnologia coloranților reactivi este la începutul unei dezvoltări foarte interesante și promițătoare.

BIBLIOGRAFIE

1. Brevet englez 544409, 545806, 554201 etc.
2. Brevet german 436179, Brevet elvețian 103430, Brevet englez 209723 etc.
3. Brevet R.F.G. 965902, Brevet francez 1039287. [Articole de revistă: J.Soc Dyers Col., 1957, p. 237. Textil Rundschau, 1958, p. 267 și 323. Melliand Textilberichte 1958, p. 66; 1026, 1058; 1959, p. 69. Textil Praxis, 1958, p. 66.



DETERMINAREA RAPIDĂ A SILICIULUI ÎN OȚELURI ȘI FONTE, PE CALE FOTOCOLORIMETRICĂ

Ing. N. Droc

Determinarea rapidă a siliciului în oțeluri și fonte este o problemă care interesează atît uzinele metalurgice, pentru analiza cît mai completă a materialelor care intră în fabricație, cît mai ales uzinele siderurgice, pentru controlul șarjelor înainte de turnare.

La noi în țară, cu excepția cîtorva laboratoare, puține la număr, care dispun de aparate pentru analiză pe cale spectrală, această determinare se execută în prezent prin metodele clasice gravimetrice, care necesită operații de lungă durată, de 2—8 ore și, deci, nu pot satisface controlul permanent și la timp al producției.

Determinarea colorimetrică a siliciului, deși cunoscută de mult și descrisă în numeroase lucrări apărute în ultimele două decenii în literatură, este prea puțin introdusă în laboratoarele noastre. Motivul a fost o oarecare nestabilitate a rezultatelor obținute, legată de o serie de condiții, care trebuie respectate la aplicarea acestei metode.

În laboratorul nostru a fost studiată și aplicată metoda de determinare colorimetrică a siliciului din oțeluri, cu ajutorul fotocolorimetrului Visomat.

Datorită simplității metodei, timpului redus pe care-l necesită și rezultatelor bune obținute, verificate cu ajutorul oțelurilor standard, determinarea fotocolorimetrică a siliciului a fost introdusă definitiv în laboratorul nostru, în locul celei gravimetrice aducînd o ușurare simțitoare în procesul de recepție și control al oțelurilor. Determinarea durează 10—15 min și poate fi aplicată atît la oțelurile carbon, cît și la cele aliate.

Principiul metodei

La baza determinării colorimetrice a siliciului stă reacția de formare a heteropoliacidului silico-molibdenic, colorat în galben, sau obținerea albastrului de molibden, prin reducerea complexului de mai sus. Din aceste două procedee l-am ales pe cel din urmă, fiind mai sensibil. Sensibilitatea colorimetrării albastrului de molibden este circa 0,002 mg Si la volumul final de 50 ml, ceea ce face ca metoda să poată fi aplicată și la analiza oțelurilor necalmate, care au un conținut foarte mic de siliciu (0,01—0,06%).

Variația intensității culorii complexului albastru în funcție de concentrația soluției se supune legii lui Lambert-Beer.

Structura și proprietățile complecșilor silico-molibdenici nu sînt încă pe deplin studiate. Dintre formulele date pentru explicarea structurii heteropoliacidului, cea mai verosimilă pare a fi: $H_8\,[Si(MoO_7)_6]$, iar obținerea albastrului de molibden are loc în două faze:

a) formarea heteropoliacidului,

$$H_4SiO_4 + 12\,H_2MoO_4 \rightarrow H_8\,[Si(MoO_7)_6] + 10\,H_2O \text{ și}$$

b) reducerea la albastru de molibden,

$$H_8\,[Si(Mo_2O_7)_6] + 2\,SnCl_2 + 4HCl \rightarrow$$

$$\rightarrow H_8\left[Si\begin{matrix}Mo_2O_5\\(Mo_2O_7)_6\end{matrix}\right] + 2\,SnCl_2 + 2\,H_2O$$

Important este ca reducătorul ales să acționeze numai asupra molibdenului legat în complex și să lase neschimbat molibdenul liber din excesul de reactiv. În cazul cînd reducătorul este prea slab, formarea albastrului de molibden decurge prea încet sau chiar incomplet; invers, dacă reducătorul este prea puternic, se va reduce parțial și molibdenul liber, ducînd la rezultate prea mari. Din această cauză, este necesar să se respecte întocmai condițiile elaborate.

Tot atît de important este să se mențină aciditatea soluției la valoarea necesară, pentru a se evita influența dăunătoare a fosfaților și a arseniaților care, de asemenea, dau heteropoliacizi cu molibdenul. Aciditatea soluției trebuie menținută între 1,6 și 3,2 *n*, deoarece astfel complecșii fosforului și arseniului cu molibdenul sînt dizolvați fără a influența determinarea. Complexul silico-molibdenic nu se distruge nici în soluții de acizi 4*n*, totuși creșterea prea mare a acidității nu este admisibilă, deoarece la concentrații peste 3,2 *n* se poate reduce și molibdenul nelegat în complex.

Ionii clor în cantitate mare distrug, de asemenea, heteropoliacizii; de aceea, dizolvarea și acidularea soluției se face cu acid sulfuric sau cu acid azotic.

Reactivii necesari

a) acid azotic 1 : 3;
b) acid sulfuric 8*n*;
c) acid sulfuric 0,15*n*;
d) molibdat de amoniu 5%; dizolvarea se face la maximum 40°C, iar un eventual reziduu insolubil se filtrează;
e) apă oxigenată 30%, chimic pură;

f) clorură stanoasă (proaspăt preparată) 0,5%; soluția se prepară încălzind 0,5 g $SnCl_2 . 2H_2O$ în 4 ml HCl concentrat (d = 1,19) + 10 ml apă și diluînd la 100 ml;

g) clorhidrat de hidroxilamină 1%.

Adăugarea reactivilor trebuie să se facă în ordinea indicată în metodă.

Dizolvarea probelor la oțelurile carbon și slab aliate

Într-un balon cotat de 100 ml se dizolvă 0,1 g oțel în 5 ml HNO_3 (1 :3), se adaugă 3—4 picături de perhidrol și se încălzește pe baia de apă pînă la dizolvarea completă, adică pînă la încetarea degajării bulelor de hidrogen. Operația durează 2—8 min, după calitatea oțelului. Soluția nu trebuie să fiarbă și timpul de dizolvare trebuie să fie cît mai redus, pentru a se evita trecerea soluției de SiO_2 în gel. Adaosul de perhidrol este necesar pentru distrugerea colorațiilor datorite impurităților organice. Excesul de oxidant nu trebuie să fie mare, pentru a putea fi distrus în timpul încălzirii și a nu împiedica reducerea ulterioară. La oțelurile care conțin molibden, nu trebuie să se adauge perhidrol, deoarece se oxidează și molibdenul, dînd combinații colorate.

După dizolvarea completă a probei, soluția se răcește, se aduce la semn cu apă distilată și se omogenizează. Soluția trebuie să fie limpede. Dacă conține fulgi sau tulbureală, se filtrează prin hîrtie de filtru și se spală cu apă fierbinte într-un balon cotat de 100 ml.

Dizolvarea oțelurilor insolubile în acid azotic

Proba se umectează cu 4—5 picături de perhidrol, se adaugă 7 ml acid sulfuric (1 : 8) încălzit în prealabil. Se încălzește ușor pînă la dizolvare, se fierbe 1 min. La soluția fierbinte se adaugă 2 ml $KMnO_4$ 4% și se mai fierbe 2 min. Bioxidul de mangan precipitat se distruge cu cîteva picături de perhidrol, al cărui exces se elimină prin fierberi timp de 1—2 min. Soluția limpede se aduce la semn în balonul cotat de 100 ml și se omogenizează.

În cazul oțelurilor înalt aliate, determinarea colorimetrică a siliciului se poate executa după o prealabilă separare a fierului prin precipitare cu fosfat disodic 4%, cu adaos de carbonat de magneziu sub formă de terci și filtrare. Prin aceasta, mersul analizei se lungește întrucîtva; totuși metoda rămîne avantajoasă comparativ cu cea gravimetrică. Curba de etalonare în acest caz trebuie făcută cu soluții preparate în mod identic.

Dizolvarea fontelor

Într-un balon cotat de 250 ml se cîntărește 0,1 g fontă, se umectează cu 3—4 picături de perhidrol, se adaugă 10 ml H_2SO_4 (1 : 8) fierbinte și se încălzește pe baia de apă. După dizolvarea metalului, se oxidează grafitul rămas cu 10 ml HNO_3 (1 : 3,5) și se încălzește ușor pînă la dizolvare completă. Se răcește, se aduce la semn cu apă distilată și se omogenizează.

Pentru a stabili dacă folosind fierberea cu H_2O_2 nu se obțin rezultate mai mici, am executat în laboratorul nostru o serie de determinări paralele de siliciu din oțel, prin cele două metode, adică:

1) dizolvarea în acid azotic cu H_2O_2, cu încălzire numai pe baie de apă, și

2) dizolvarea în acid sulfuric cu H_2O_2, cu oxidare cu permanganat de potasiu și fierbere.

Determinările s-au executat pe următoarele patru oțeluri:

1. Oțel carbon M 45 GOST 1050—57;
2. Oțel carbon OLC 45, STAS 880—49;
3. Oțel manganos, 65 G, GOST 1050—57 și
4. Oțel manganos, 65 G, GOST 1050—57

Rezultatele determinărilor paralele sînt următoarele:

Proba nr.	Metoda I		Metoda II	
	Transpar., %	Si, %	Transpar., %	Si, %
1	55,2	0,20	54,4	0,205
2	44,2	0,26	43,6	0,264
3	39,5	0,285	39,0	0,278
4	37,0	0,30	36,3	0,304

Din tabela de mai sus se vede că între rezultatele obținute prin cele două metode, practic nu există diferență. Înseamnă că fierberea de scurtă durată nu provoacă polimerizarea acidului silicic. Este posibil ca acest fapt să fie favorizat și de prezența oxidantului (permanganat de potasiu). Se știe că un alt oxidant, persulfatul de amoniu, are proprietatea de a împiedica polimerizarea acidului silicic, după cum arată E. I. Nikitina în „Determinarea fotocolorimetrică a siliciului în aliajele de cupru", Laboratorul Uzinei nr. 4, 1958.

Pregătirea soluțiilor pentru colorimetrare

Se trec într-un balon cotat de 50 ml, 5 ml din soluția preparată, se adaugă 12 ml H_2SO_4 0,15n, apoi 2 ml soluție de clorhidrat de hidroxilamină, 5 ml soluție de molibdat de amoniu, se amestecă și se lasă pînă la dezvoltarea completă a colorației galbene a heteropoliacizilor silico- și fosfo-molibdenici (3—10 min). Se adaugă apoi treptat, în porțiuni de cîte 2—3 ml, 13 ml H_2SO_4 8 n, pentru descompunerea complexului fosfo-molibdenic, se amestecă și după aceea se adaugă *imediat* în picături repezi, agitîndu-se, 4 ml clorură stanoasă, care reduce complexul silico-molibdenic la albastru de molibden. Soluția, care trebuie să conțină 0,002—0,1 mg Si, se aduce la semn

cu apă distilată, se omogenizează și se trece la colorimetrare.

Adăugarea clorhidratului de hidroxilamină are drept scop să înlăture influența dăunătoare a vanadiului, care poate forma heteropoliacizi asemănători cu ai molibdenului, înlocuindu-l parțial sau total în sfera de coordonare. La oțelurile care nu conțin vanadiu, adaosul de hidroxilamină nu este necesar.

Măsurarea intensității culorii se execută cu fotocolorimetrul diferențial Visomat KWT, reprezentat schematic în fig. 1.

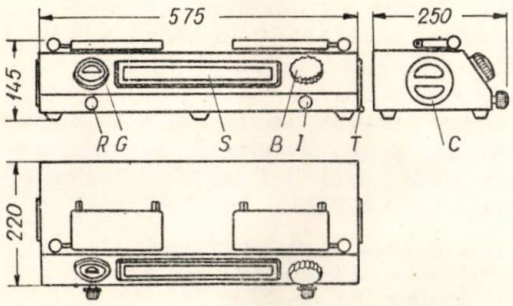


Fig. 1. Fotocolorimetrul diferențial Visomat KWT :

R – regulatorul poziție 0 ; *G* – galvanometru ; *S* – scala ; *I* – întrerupător ; *B* – buton de reglare ; *T* – tăviță ; *C* – capac.

Principiul de funcționare al aparatului se deduce ușor din schița sistemului optic din fig. 2.

Lumina produsă de un bec electric cu incandescență de 6V pătrunde prin orificiile *3* și *4* și lentilele *5*, sub forma unui fascicul paralel, la cuvetele *6* și *7* și apoi la fotoelementele *8* și *9*. Acestea sînt legate între ele după principiul contracurentului, iar galvanometrul este folosit ca „instrument de nul". Spre deosebire de tipurile obișnuite de fotocolorimetre, unde compensarea intensității celor două fascicule care străbat cuvetele se atinge prin diafragmarea orificiilor, la colorimetrul Visomat, compensarea se realizează prin deplasarea becului de-a lungul unei șine, între cele două cuvete. Compensarea este atinsă în momentul

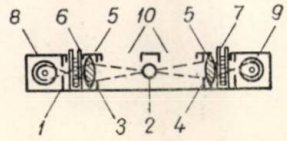


Fig. 2 Schița sistemului optic.

cînd acul galvanometrului ajunge la diviziunea mijlocie. Poziția becului în acel moment se citește pe scara luminată a aparatului, care este gradată în valori de „transparență" a soluției (de la 0,1 la 100%) și de „extincție" (de la 0 la 3).

„Transparența" T a soluției este raportul între cantitatea de lumină ieșită și cea intrată în soluția dată :

$$T = \frac{\varphi_i}{\varphi_0}.$$

„Extincția" E (sau densitatea optimă) este definită ca logaritmul valorii reciproce a „transparenței", adică :

$$E = \log \frac{1}{T}.$$

Scara are o lungime de 250 mm și este divizată logaritmic, ceea ce permite citiri de aceeași precizie pe toată lungimea ei. Aparatul are o compensare automată a variațiilor de tensiune.

Cuvetele obișnuite au grosimea interioară de 20 mm ; pentru a se putea controla lichidele cu densitate optică mică, se folosesc cuvete cu grosime interioară de 100 mm, care pot fi introduse în locașurile *10* (fig. 2).

Fotoelementele folosite sînt de tipul lămpilor cu efect exterior (tip GTE), cu sensibilitate mare în domeniul lungimilor de undă albastre și verzi. Sensibilitate și mai mare se poate obține prin utilizarea filtrelor galbene, cu lungimea de undă de 650—700 mμ.

Mersul operațiilor la colorimetrare este următorul : Se leagă aparatul la rețeaua de curent alternativ de 220 V, se aprinde becul cu ajutorul întrerupătorului *I* și se lasă să ardă circa 5 min, ca să ajungă la incandescență maximă. Se umplu cuvete de 20 mm cu proba oarbă, adică cu soluția pregătită în mod identic ca și proba, dar fără adaos de molibdat de amoniu și se aduce indicatorul la poziția 100, prin deplasarea becului cu ajutorul butonului *B*. Acul galvanometrului se reglează la poziția „O", adică cea mijlocie, prin deschiderea sau închiderea diafragmei existente în orificiul *3*, cu ajutorul regulatorului *B*. Apoi se înlocuiește soluția din cuveta din dreapta cu proba de analizat, pregătită pentru colorimetrare și se mută becul pînă la revenirea acului galvanometrului la poziția „O". Se notează poziția indicatorului pe scara „transparenței" și se citește conținutul procentual de siliciu din curba de etalonare a aparatului. În momentul citirii, capacele cuvetelor trebuie să fie deschise.

Citirea intensității culorii este important să se facă în momentul cînd aceasta s-a dezvoltat la maximum. Acest lucru se constată în modul următor : soluția pregătită, după adăugarea tuturor reactivilor, se toarnă imediat în cuveta pentru colorimetrare, se aduce acul galvanometrului la „0" prin deplasarea becului și se observă deviațiile acului. În primele secunde acul rămîne stabil, apoi începe să devieze spre stînga, din cauza intensificării colorației soluției. Se aduce acul la „0" prin

deplasarea becului. Cînd s-a atins intensitatea maximă acul rămîne stabil un timp oarecare (variabil), începînd apoi să devieze spre dreapta, ceea ce înseamnă că intensitatea culorii albastre începe să scadă. Timpul necesar pentru dezvoltarea maximă a culorii este de obicei de 3—5 min. Pentru mai mare precizie se recomandă să se facă trei colorimetrări paralele din soluția pregătită și să se ia media citirilor.

Stabilirea curbei de etalonare

Curba de etalonare a aparatului, pentru oțelurile obișnuite, a fost stabilită de noi cu ajutorul a patru oțeluri cu conținut cunoscut de siliciu, în cuvete de 20 mm, fără filtre (fig. 3).

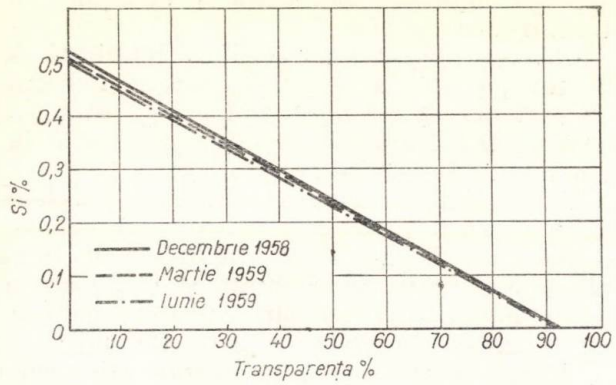


Fig. 3. Diagrama pentru determinarea Si fotocolorimetric în oțeluri nealiate.

În ceea ce privește stabilitatea curbei de etalonare, aceasta se menține bine în timp și la schimbarea reactivilor. Fig. 3 reprezintă trei curbe de etalonare obținute în timp de o jumătate de an (la 10 decembrie 1958, la 20 martie 1959 și la 7 iunie 1959).

Variațiile se încadrează în precizia determinărilor cerută de STAS 1461—51.

Precizia metodei

Verificarea metodei s-a făcut printr-o serie de analize executate paralel (prin metoda dizolvării cu acid azotic), colorimetric și gravimetric, rezultatele fiind cele redate în tabela 1.

Rezultatele determinărilor nu sînt influențate de schimbarea reactivilor, dacă de fiecare dată se respectă strict concentrațiile necesare. Adăugarea reactivilor trebuie, de asemenea, făcută cu precizie. În acest scop, în laboratorul nostru s-au introdus biurete Pellet pentru adăugarea acidului sulfuric 0,15 *n* și 8 *n*, restul reactivilor adăugîndu-se cu pipete.

Tabela 1

Proba	Si %		Eroarea, %
	gravimetric	colorimetric	
1	0,361	0,35	—3,1
2	0,215	0,21	—2,4
3	0,244	0,24	—1,7
4	0,030	0,03	—

Fiecare rezultat este media a 3—4 dizolvări, pe fiecare probă dizolvată efectuîndu-se trei colorimetrări, deci în total 9—12 colorimetrări.

Oțelurile analizate au fost:

1. Oțel manganos 65 G, GOST 1050—57,
2. Oțel carbon M 50, GOST 1050—57.
3. Oțel carbon OLC 45, STAS 880—49
4. Oțel necalmat Pll GOST 803—50.

Se constată că precizia determinării satisface pe deplin cerințele laboratoarelor de control.

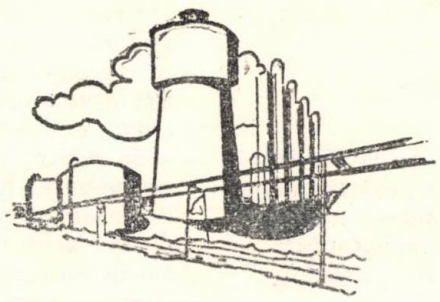
Concluzii

Prin respectarea concentrațiilor reactivilor și a acidității soluției, la determinarea fotocolorimetrică a siliciului din oțeluri, se obțin rezultate juste și reproductibile. Măsurarea intensității trebuie să se facă în momentul dezvoltării maxime a culorii.

Metoda este pe deplin aplicabilă și aduce o simțitoare simplificare în procesul de analiză a oțelurilor, mai ales pentru laboratoarele în care determinarea siliciului trebuie să se execute în serie.

BIBLIOGRAFIE

1. Babco A. K. și Filipenco A. T., Analiza colorimetrică, Moscova 1951.
2. Dîmov, Analiza tehnică a minereurilor și metalelor, Moscova, 1949.
3. *** Revista „Laboratorul uzinei", anii 1956—1958.



SILICIU DE MARE PURITATE PENTRU SEMICONDUCTOARE PRIN DESCOMPUNEREA SILANILOR

Chim. Gh. Mozes, ing. Fl. Nicolau

Problema obținerii siliciului de mare puritate, necesar dispozitivelor cu semiconductoare pe bază de siliciu, este de mare importanță pentru țara noastră. Dintre metodele cunoscute de preparare a siliciului au găsit aplicare în acest scop : metoda reducerii tetraclorurii de siliciu cu vapori de zinc la 950°C, metoda reducerii triclosilanului cu hidrogen la 1 000°C, metoda descompunerii termice sau a reducerii cu hidrogen a tetraiodurii de siliciu la 1 000°C și metoda descompunerii termice a silianului la 900°C.

Cercetările recente în vederea obținerii siliciului de mare puritate se orientează în direcția depunerilor de siliciu policristalin și chiar monocristalin, din fază gazoasă, sub o formă accesibilă purificării prin topire zonală sau utilizării directe în dispozitive cu semiconductoare.

În cadrul Institutului de Cercetări Electrotehnice s-a abordat problema obținerii siliciului prin descompunerea silanilor cercetînd combinațiile sale volatile sau gazoase : $SiCl_4$ $HSiCl_3$ și SiH_4 care se pretează la o purificare avansată prin procedee fizico-chimice.

Prepararea siliciului din triclorsilan. Triclorsilanul s-a preparat printr-o metodă analogă celei dată de Kahler prin trecerea acidului clorhidric gazos peste siliciu tehnic la 280 — — 300°C după reacția :

$$3HCl + Si \rightarrow HSiCl_3 + H_2$$

avînd loc și reacția secundară :

$$4HCl + Si \rightarrow SiCl_4 + 2H_2.$$

Această metodă a fost îmbunătățită de Ch. Kraus și K. Nelson, H. J. Broth și W. D. Stillvell, Taylor și Walden și F. C. Whitmore și E. W. Pietsusza — Sommer și adaptată de noi la nevoile unei capacități de producție și productivități mai mari. Din amestecul brut, conținînd 75% triclorsilan, 25% tetraclorură de siliciu și produși clorurați superiori, s-a izolat și s-a purificat mai departe triclorsilanul prin fracționări pe coloane cu umplutură.

Descompunerea termică a triclorsilanului în vederea obținerii siliciului s-a făcut folosind observațiile lui A. Stock și Fr. Zeidler asupra comportării triclorsilanului la temperaturi înalte. Siliciul policristalin obținut din triclorsilan descompus la 950°C are aspectul și densitatea siliciului topit. Acest siliciu conține impurități metalice de Mg și de Al sub 10—3% și de B sub 10—3% care apar la analiza spectorală în condiții de excitare maximă. Descompunerea triclorsilanului la această temperatură este practic totală și probabil decurge după reacția :

$$4HSiCl_3 \rightarrow Si + 3SiCl_4 + 2H_2$$

Prepararea siliciului din monosilan. Pentru prepararea monosilanului s-au ales două variante de sinteză :

a) Disproporționarea catalitică peste sodiul metalic al trietoxisilanului în fază lichidă la temperaturi cuprinse între 20 și 100°C [1,2] în silan și tetraetoxisilan după reacție :

$$4HSi(OC_2H_5)_3 \rightarrow 3Si(OC_2H_5)_4 + SiH_4.$$

Trietoxisilanul s-a preparat prin esterificarea triclorasilanului cu alcool etilic anhidru după reacția :

$$HSiCl_3 + 3C_2H_5OH \rightarrow HSi(OC_2H_5)_3 + HCl$$

în prezență de benzen, în fază omogenă lichidă, la aproximativ 0°C [3] și s-a izolat și purificat prin fracționări pe coloane cu umplutură.

b) Hidrogenarea cu hidrură de litiu și aluminiu a tetraclorurii de siliciu la silan [4], după reacția :

$$SiCl_4 + LiAlH_4 \rightarrow SiH_4 + LiCl + AlCl_3.$$

Descompunerea termică a silanului la 900°C [2] decurge practic total după reacția :

$$SiH_4 \rightarrow Si + 2H_2$$

și a condus la obținerea unui siliciu policristalin cu aspectul și densitatea siliciului topit care nu mai conține impurități metalice detectabile la analiza spectrală în condiții de excitare maximă, puritatea fiind peste 99,999%. Din acest punct de vedere siliciul obținut este comparabil cu mostrele de siliciu din import.

Studiul întreprins la Institutul de Cercetări Electrotehnice în problema siliciului de mare puritate, prin descompunerea silanilor, este îndreptat în direcția cercetării diferitelor variante de descompunere a silanilor, pe cale termică sau în cîmp electric, pentru obținerea unei forme de siliciu depus cît mai avantajos. De asemenea, s-a urmărit prelucrarea fizică pentru dispozitivele cu semiconductoare, de puritate corespunzătoare, și implicit îmbunătățirea și adaptarea la nevoile de productivitate și puritate avansată a metodelor de preparare a silanilor. Experimentînd diferite procedee chimice și fizico-chimice de purificare.

Într-o viitoare comunicare se vor prezenta modul de lucru și aparatura folosită la sinteza, purificarea și descompunerea silanilor în diferite variante, ca și performanțele electrice ale siliciului obținut.

BIBLIOGRAFIE

1. Landenberg A., Liebigs, Ann. d. Chimie 143, 118, 1867.
2. Creșevnicova S. I., Pocrovskii Ia. E., Rumianțeva E. I., J.T.F. 25—27, 1645, 1957.
3. Havill M., Joffe I., Post H., J. Org. Chem. *13*, 280, 1948,
4. Finholt A. E., J. Amer. Chem. Soc. *69*, 2692, 1947.

DETERMINAREA COLORIMETRICĂ A Pd(II) ÎN PREZENȚA Pt (IV)

Gh. Baiulescu și M. Papagheorghe

Unul din scopurile cercetărilor analitice din ultimii ani este găsirea unor reactivi cît mai sensibili, selectivi și specifici. Un ajutor însemnat în această direcție l-a adus teoria grupelor analitice funcționale.

Această teorie bazîndu-se pe găsirea unor grupe de atomi care, grefate pe molecula organică, o transformă într-un reactiv caracteristic unui ion sau mai multor ioni asemănători, a contribuit foarte mult la găsirea de reactivi care prezintă o mare specificitate.

Un rol important în studiul reactivilor organici îl are și natura substituenților grefați pe molecula organică, care pot influența atît pozitiv, cît și negativ, reacția analitică.

Grupele de atomi grefate pe molecula organică care conține grupa analitică funcțională și care influențează pozitiv reacția analitică, au căpătat denumirea de „grupe analitice active".

În cazul Pd (II), deși se cunosc o serie de reactivi organici utilizați pentru identificarea și determinarea sa, totuși în privința grupelor analitice funcționale s-au efectuat un număr redus de cercetări.

În 1939 Lyle G. Overholser și John H. Joe [1] au propus o metodă colorimetrică pentru dozarea Pd folosind drept reactiv *p*-nitrozo-difenil-amina.

Ei au mai studiat o serie de reactivi pentru Pd [2] ca : *p*-nitrozo-anilina, *p*-nitrozo-dimetil-anilina și *p*-nitrozo-dietil- anilina.

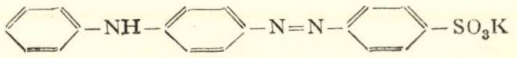
Se observă că acești compuși conțin în moleculă o grupă de atomi :

care poate fi considerată drept grupa analitică funcțională pentru Pd (II). Ea conține o grupă nitrozo (grupa cromoforă) în poziția para față de grupa amino sau de grupa amino substituită.

Pe baza faptului că înlocuind grupa cromoforă nitrozo cu altă grupă cromoforă, substanțele trebuie, de asemenea, să reacționeze cu Pd, s-au studiat recent [3] o serie de coloranți azoici, care conțin o grupă azo în poziția para față de grupa amino substituită. S-a constatat că substanțe ca : benzil oranj, *p*-dimetil-amino-azo-benzen, metiloranj, dietil-amino-azo-benzen-sulfonatul de sodiu, vezuvina, reacționează cu Pd (II) dînd reacții de culoare foarte sensibile.

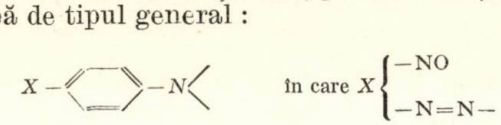
În mare parte reacțiile de culoare se supun legii Lambert-Beer. S-au propus două metode colorimetrice folosind ca reactivi benzil-oranj și metiloranj.

Pe baza acestor observații, într-un alt studiu [4] se propune drept reactiv, pentru Pd, Tropeolin *OO* (sarea de potasiu a acidului difenil-amino- (4)-azo-(1)-benzen-4-sulfonic) :

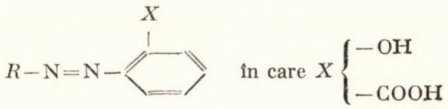


care permite dozarea Pd între 2,46 și 39,3 μ g/ml, iar în prezența platinei pînă la un raport Pd :Pt de 1 : 2.

Bazați pe aceste observații s-a propus drept grupă analitică funcțională, pentru Pd (II), o grupă de tipul general :



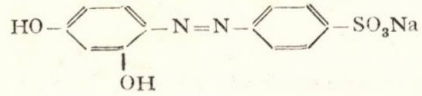
De asemenea, s-a constatat că o serie de coloranți ortohidroxiazoici sau care conțin o grupă carboxil în poziția orto față de grupa azo :



ca de exemplu : magnezon II, oranj II, roșu acid A. V., albastru acid cromatabil, reacționează cu Pd (II) [3].

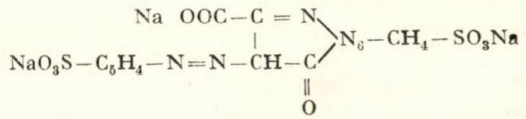
Ca urmare a acestor cercetări s-a considerat că și grupa de atomi arătată mai sus este tot o grupă analitică funcțională pentru Pd (II).

Într-un studiu ulterior [4] s-a propus un reactiv care să se încadreze în acest tip de grupă, și anume tropeolin *O* (sarea de sodiu a acidului 2-4 dihidroxi-azo-benzen-4′-sulfonic) :



care permite dozarea Pd (II) între 0,63 și 9,83 μg/ml, iar în prezența platinei pînă la un raport Pd : Pt de 1 : 240.

În lucrarea de față s-a studiat reacția Pd (II) cu tartrazina care conține în molecule grupa de al doilea tip :



Tartrazina formează cu soluții diluate de Pd un compus de culoare portocalie, stabil în timp.

Ținînd seama de sensibilitatea reacției și stabilitatea compusului format, am încercat să utilizăm tartrazina drept reactiv pentru determinarea colorimetrică a Pd (II).

Modul de lucru

S-a lucrat cu o soluție de $PdCl_2$ cu concentrația 98,33 μg/Pd/ml, al cărui titru a fost stabilit prin metoda cu dimetil-glioximă. Se adaugă atît în proba de analizat, cît și în proba

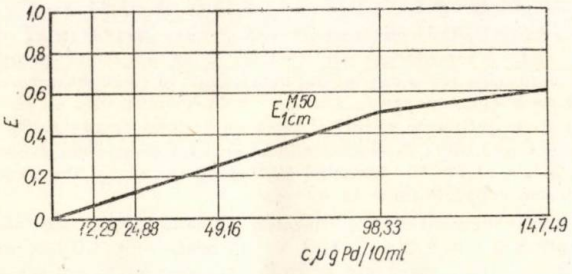


Fig. 1. Curba de extincție la determinările Pd (II) cu tartrazină.

martor apoi cîte 1 ml soluție 1% de reactiv în apă (filtrată) și apoi cîte 1 ml soluție 1% de reactiv în apă (filtrată) și apoi cîte 1 ml soluție 2% de acetat de sodiu.

*p*H-ul trebuie să fie 5,5 — 5,75.

Rezultatele determinărilor colorimetrice efectuate pe un colorimetru Pulfrich vetical, tip sovietic, sînt date în tabelele 1 și 2; pe baza lor s-au construit graficele 1 și 2.

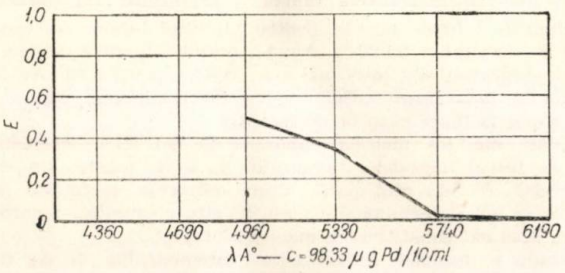


Fig. 2. Curba de culoare la determinările Pd (II) cu tartrazină.

Din examinarea lor rezultă că citirea se poate efectua în cele mai bune condiții pe filtru M_{50} 4960 Å).

Tabela 1

EXTINCȚII LA DETERMINĂRILE Pd (II) CU TARTRAZINĂ

$PdCl_2$, ml	μg Pd/10 ml	M_{50} (4960Å)
0,125	12,29	0,06
0,25	24,58	0,125
0,5	49,16	0,25
1,0	98,33	0,50
1,5	147,49	0,60

Metoda propusă permite determinarea colorimetrică a Pd (II) între 1,23 și 9,83 μg Pd/ml. Peste această concentrație nu se mai poate efectua determinări, deoarece se obține un palier.

Ținînd seama că atît în aliaje, cît și în minereuri, Pd se găsește alături de Pt, am încercat să aplicăm această metodă în prezența Pt.

S-a utilizat o soluție de $PtCl_4$ al cărui titru a fost stabilit prin metoda propusă de către D. Negoiu și V. Constantinescu [5], utilizînd drept produs de cîntărire [Pt J] [Cu en_2].

Tabela 2

CURBA DE CULOARE LA DETERMINĂRILE Pd (II) CU TARTAZINĂ

μg Pd/10 ml	4360 Å	4690 Å	4960 Å	5330 Å	5740 Å	6190 Å
98,33	nu se poate citi	nu se poate citi	0,50	0,35	0,01	0,00

Rezultatele determinărilor ne-au arătat că metoda cu tartrazină permite determinarea colorimetrică a Pd în prezența Pt pînă la un raport Pd : Pt de 1 :150.

Concluzii

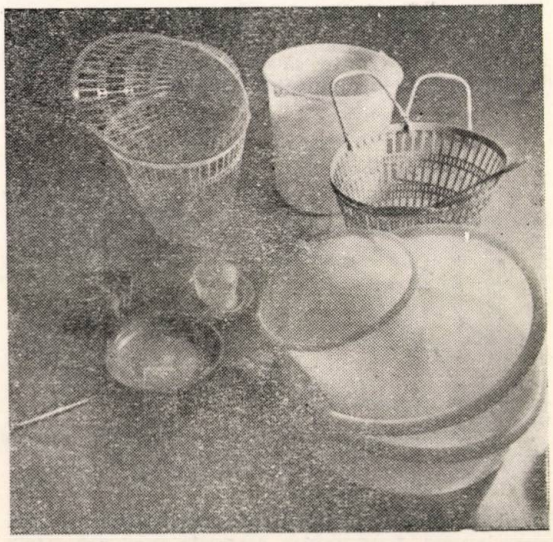
I. Pe baza teoriei grupelor analitice funcționale și active s-a propus tartrazina drept reactiv pentru determinarea colorimetrică a Pd (II).

II. Metoda permite determinarea acestui element între 1,23 și 9,83 μg Pd (II)/ml.

III. Specificitatea metodei este foarte bună, permițînd dozarea Pd (II) în prezența Pt (IV) pînă la raportul Pd : Pt de 1 :150.

BIBLIOGRAFIE

1. Lyle G. Overholser și John H. Joe, J. Am. Chem. *61*, 2058—63, 1939; Virginia J. Sci. 1, 162—7, 1940; C.A. 35, 9998.
2. Lyle G. Overholser și John H. Joe, J. Am. Chem. Soc. *63*, 3224—9 1941; C.A. 36, 3636.
3. Popa G., Negoiu D., Baiulescu Gh., Lucrare sub tipar, J. Anal. Him. Moscova.
4. Popa G., Negoiu D., Baiulescu Gh., Lucrare sub tipar, Acad. R.P.R.
5. Negoiu D., Constantinescu V., în curs de publicare.



Diverse produse de consum din mase plastice.

M. STERESCU, N. KEIM, **Studiul cromatgrafic pe hîrtie al unor combinaţii din clasa aril-amino-alchil-tioeterilor.**

S-a studiat comportarea cromatografică pe hîrtie a următoarelor combinaţii: 2,7 bis (β-piperidino- propionil) fenoxatină (A_1), 2 (β-piperidino- propionil) fenoxatină (A_2), clorhidrat de 2 (β-piperidino-propionil) dibenztiofen (A_3), clorhidrat de 2 (β-piperidino-propionil) tiantren (A_4) clorhidrat de 2 (β-piperidino — propionol) 10-acetil-fenotiazină (A_5) şi diclorhidrat de 2,7 bis (β-piperidino-propionil) tiantren (A_6).

Substanţele s-au aplicat pe hîrtie în cantităţi de circa 100γ ca soluţii alcoolice. Developarea s-a făcut descendent timp de 8 ore, folosind ca dizolvant sistemul: acetonă-acetat de sodiu 1*M*— acid acetic 1*M*— (10 : 20 : 5 în volume). Identificarea s-a efectuat cu reactivul Dragendorff sau în lumina ultravioletă.

Valorile Rf obţinute au fost următoarele:

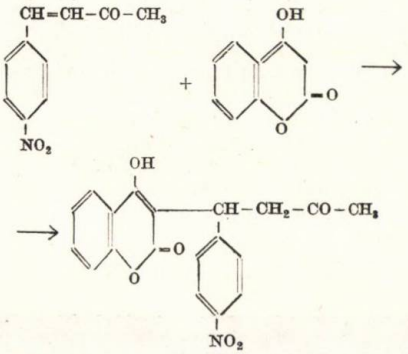
$A_1=0{,}63$; $A_2=0{,}52$; $A_3=0{,}48$; $A_4=0{,}11$;

$A_5=0{,}72$; $A_6=0{,}69$.

S-a observat că substanţele prezintă fluorescenţe de nuanţe diferite, însuşire care permite o identificare rapidă. Fluorescenţele observate au fost următoarele: A_1 = verde; A_2 = albastru deschis; A_3 = albastru închis; A_4 = galben; A_5 = albastru deschis; A_6 = galben pal.

Metoda stabilită de noi permite şi dozarea fluorometrică a acestor substanţe, după o prealabilă extracţie alcoolică din hîrtie.

M. STERESCU, M. POPA, ST. POPA, **Dozarea polarografică a 3[α-(4′-nitro-βfenil-acetil-etil] (sintrom, nitrovarfarian, etc.) 4-hidroxi-cumarinei.** Nitrovarfarina se sintetizează prin condensarea nitrobenzalacetonei cu 4-hidroxi-cumarina, conform schemei:



Polarografia permite să se efectueze în acelaşi timp indentificarea şi dozarea nitrovarfarinei.

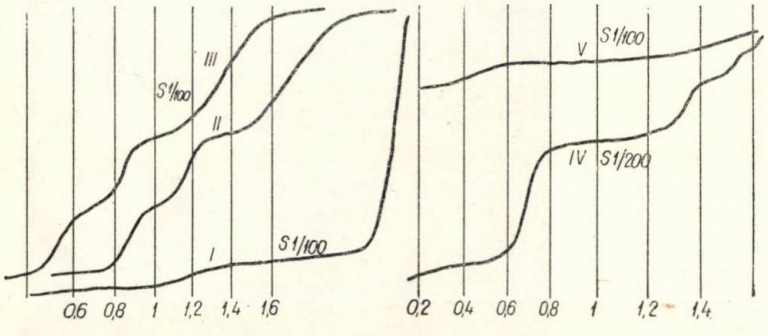


Fig. 1.

La *p*H 4 se observă trei trepte caracteristice; la *p*H 6 se observă numai două trepte deplasate spre potenţiale mai negative, care rămîn neschimbate la *p*H 10.

Determinările s-au efectuat la *p*H 4—5 în soluţie hidroalcoolică (apă— alcool etilic absolut, 1 : 1) şi în prezenţă de clorură de litiu 5% ca electrolit de bază (fig. 1). Cele 3 trepte au potenţialul de jumătate de treaptă faţă de electrodul normal de calomel: —0,46 V, —0,75 V şi —1,14 V.

S-a dovedit că la electroreducerea primei trepte ($\pi 1/2$ = = — 0,45 V) participă un electron şi se datoreşte primei trepte de reducere a scheletului cumarinic; la electroreducerea celei de-a doua trepte (π 1/2 = — 0,75 V) participă un electron şi se datoreşte reducerii celei de-a doua trepte a scheletului cumarinic; la electroreducerea celei de-a treia trepte (π 1/2 = — 1,14 V) participă doi electroni şi se datoreşte reducerii grupării nitro la nitroso.

Pentru identificarea şi dozarea nitrovarfarinei s-a ales treapta a 3-a (π 1/2 = — 1,14 V); în aceste condiţii impurităţile eventual prezente (nitrobenzal-acetona şi 4-hidroxi-cumarina) nu interferează (fig. 1). S-au verificat rapoartele: *Id*/*C* şi *Id*/*h* 1/2, dovedindu-se constanţa acestora pentru concentraţii cuprinse între 0,707 — 2,122 m*M*. Creşterea înălţimii treptelor polarografice a fost 2,83% pentru un grad.

Pentru dozare, se dizolvă 0,025 g nitrovarfarină în 50 ml amestec de părţi egale de alcool etilic absolut şi apă, se adaugă 5 g clorură de litiu şi se înregistrează catodic de la 0,8 — 1,4 V în absenţa oxigenului. Înălţimea treptei obţinute se compară cu înălţimea treptei unei soluţii etalon de nitrovarfarină pregătită în aceleaşi condiţii.

Metoda a fost aplicată şi la dozarea nitrovarfarinei din comprimate.

R. SOCOLOVSCHI, **Dozarea rapidă a argintului din plumb.**

Condiţiile tehnice prevăd pentru plumbul tehnic un conţinut de maximum 0,002 % Ag. La plumbul pentru acumulatori, exigenţele sînt mult mai mari. Astfel, pentru Pb Ac 1, se admite maximum 0,0003 % Ag. Determinarea Ag este obligatorie în toate cazurile de recepţie.

Redăm mai jos metoda elaborată de noi, care prezintă faţă de restul metodelor avantajul de a fi foarte simplă şi precisă. Pe de altă parte, după aducerea metalului în soluţie, se pot determina şi o serie de alte elemente, polarografic, ceea ce constituie un mare avantaj.

Metoda se bazează pe extracţia ditizonatului de Ag cu CCl_4 sau $CHCl_3$, la *p*H = 4 — 5, în prezenţă de complexon III [1—2]. În aceste condiţii stînjenesc platina şi mercurul, care însă lipsesc din plumb. Se va evita, de asemenea, prezenţa clorului.

Modul de lucru. Se tratează 10 g plumb cu 50 ml HNO_3 (1 : 3). Pentru precipitarea plumbului, se adaugă 5 ml H_2SO_4 concentrat şi se aduce la semn într-un balon cotat de 100 ml. Din lichidul limpede de deasupra precipitatului, sau din filtrat, se iau cu o pipetă 10 ml, în cazul PbAc 1, PbAc 2, PbAc 3 şi 5 ml în cazul plumbului tehnic. Restul soluţiei se foloseşte pentru determinări polarografice. Deoarece oxizii de azot influenţează defavorabil extracţia cu ditizonă, se procedează la transformarea lor în azot elementar cu ajutorul ureei. Soluţia se tratează cu NaOH 2 *n*, în prezenţă de metiloranj, pînă la obţinerea coloraţiei galbene. Se adaugă apoi 5 ml tampon acid acetic—acetat de sodiu (soluţii *n*/10 1 : 1 şi apoi se adaugă 2 ml soluţie de complexon III *m*/10 (3,721 %) şi se agită. *p*H-ul soluţiei (4—5) se poate verifica cu ajutorul hîrtiei indicator. Soluţia se aduce cantitativ într-o pîlnie de separare şi se supune extracţiilor repetate cu soluţie de ditizonă în cloroform (0,001 %), pînă cînd aceasta nu se mai colorează în galben. Extractele reunite se agită în altă pîlnie de separare cu soluţia de spălare (amoniac 0,01 *n* + 0,5% complexon III). Stratul cloroformic se trece într-o eprubetă gradată cu dop şlefuit şi se aduce

la un volum anumit (5 ml) cu $CHCl_3$. După o oră de şedere la întuneric, se determină extincţia cu fotometrul Pulfrich, folosind filtrul S 47. În prealabil, se construieşte curba etalon pentru 1 — 10 γ Ag în aceleaşi condiţii de lucru. În lipsa fotometrului Pulfrich, se poate proceda la simpla comparaţie cu o serie de etaloane proaspăt preparate.

În tabela 1 se dau rezultatele comparative ale dozării Ag, după metoda de mai sus şi după STAS 1082—50.

Marca Pb	Ac 1	Ac 2	Ac 3	Tc 1	Tc 2	Tc 3
Ag determinat colorimeric, %	$3\cdot10^{-4}$	$1{\cdot}5\cdot10^{-4}$	10^{-3}	$6\cdot10^{-4}$	10^{-3}	$1{\cdot}7\cdot10^{-3}$
Ag determinat după STAS, %	$3\cdot10^{-4}$	urme	10^{-3}	$5\cdot10^{-4}$	10^{-3}	$2\cdot10^{-3}$

Modul de lucru simplu permite dozarea Ag din 30 probe în opt ore.

BIBLIOGRAFIE

1. Erdely L., Rady Gy. şi Felps V., Acta Chim. Acad. Sci. hung. 1954, t 3, p. 33. Magyar Kemiai Folyoirot 1954, 5, 60 p. 163. C. Z. 1955, t 126, p. 8220; C. Z. 1956, t 127, p. 2844.
2. Gorjus china C. W. şi Gaillis Je., Ja. Z. für anal Chemie 1957, t. 156, p. 296; C. Z. 1957, t 128, p. 10933.

E. RUCKENSTEIN: **Cu privire la acţiunea substanţelor capilar active asupra transportului de materie dintre o fază continuă şi o alta dispersată în ea.** Într-o lucrare recentă [1] am examinat din punct de vedere teoretic problema acţiunii substanţelor capilar active asupra transportului de materie dintre o fază continuă şi o picătură sau o bulă care se mişcă prin ea. Această problemă se pune atît în legătură cu distilarea amestecurilor, cît şi în legătură cu extracţia lichid-lichid. Am stabilit cu acel prilej o ecuaţie pentru coeficientul de transport de materie în faza continuă, ecuaţie valabilă pentru numere Reynolds (Re) destul de mari. Pe baza acestei ecuaţii s-a ajuns la concluzia că coeficientul de transfer de materie este de circa trei ori mai mare în sisteme lipsite de impurităţi capilar active decît în sisteme care conţin o cantitate suficient de mare de asemenea impurităţi. Trebuie subliniat faptul că această concluzie este în concordanţă cu rezultatele experimentale recente ale lui Boye-Christensen şi Terjesen [2]. După cum s-a menţionat în lucrarea noastră precedentă, explicaţia calitativă a rezistenţei opuse transportului de materie de către substanţele capilar active trebuie legată de faptul că în sisteme avînd asemenea impurităţi adsorbţia lor pe interfaţă face ca interfaţa să se comporte ca o suprafaţă solidă, suprafaţă la care după cum se ştie componenta tangenţială a vitezei relative a fazei continue în raport cu centrul picăturii este zero la interfaţa picăturii şi variază repede cu distanţa la interfaţă. În sisteme lipsite de impurităţi capilar active, componenta tangenţială a vitezei relative a fazei continue în raport cu centrul picăturii este diferită de zero la interfaţă şi variază lent cu distanţa la interfaţă (lichidul fazei continue alunecă pe suprafaţa picăturii). Autorii mai sus menţionaţi [2] sînt de părere că „rezistenţa interfacială" introdusă de substanţele capilar active poate fi probabil explicată cu ajutorul unui model hidrodinamic, dar ei nu reuşesc să precizeze în ce constă acest model şi nici să stabilească o formulă teoretică pentru coeficientul de transfer de materie. Acest lucru a fost însă făcut în lucrarea noastră precedentă pentru numere Reynolds destul de mari şi scopul prezentei note este stabilirea unei ecuaţii pentru coeficientul de transport de materie în faza continuă, atunci cînd $Re < 1$. În această notă vom da numai rezultatele obţinute, urmînd ca o expunere pe larg a lucrării să fie publicată în altă parte.

Pentru $Re < 1$, forţele de inerţie pot fi neglijate, în ecuaţiile de mişcare, în comparaţie cu forţele de frecare. O metodă de calcul analogă aceleia folosite în cazul curgerii unui fluid peste o sferă solidă conduce în cazul nostru la următoarele ecuaţii pentru componenta tangenţială v_θ şi cea radială v_r a vitezei relative în faza continuă în raport cu centrul picăturii

$$v_\theta = \left[\frac{1}{2}\left(u_0 - \frac{U}{2}\right)\frac{1}{\left(1+\frac{y}{R}\right)^3} - \left(\frac{3U}{4} - \frac{u_0}{2}\right)\frac{1}{1+\frac{y}{R}} + U\right]\sin\theta \qquad (1)$$

$$v_\theta = \left[\left(u_0 - \frac{U}{2}\right)\frac{1}{\left(1+\frac{y}{R}\right)^3} + \left(\frac{3U}{2} - u_0\right)\frac{1}{1+\frac{y}{R}} - U\right]\cos\theta, \qquad (2)$$

în care:

U este viteza picăturii;
u_0 — viteza relativă faţă de centrul picăturii, la interfaţă;
R — raza picăturii;
y — distanţa la interfaţă;
θ — unghiul cuprins între raza vectoare şi raza corespunzătoare punctului de stagnare superior.

Pentru regiunea din imediata vecinătate a interfeţei

$$\left(1+\frac{y}{R}\right)^{-3} \approx 1 - 3\frac{y}{R} \text{ şi } \left(1+\frac{y}{R}\right)^{-1} \approx 1 - \frac{y}{R} \text{ şi}$$

ecuaţiile (1) şi (2) devin

$$v_\theta = \left[u_0 + \frac{y}{R}\left(\frac{3}{2}U - 2u_0\right)\right]\sin\theta \qquad (1')$$

$$v_r = -2u_0\frac{y}{R}\cos\theta. \qquad (2')$$

Deoarece concentraţia c a componentului care ne interesează variază apreciabil numai în imediata vecinătate a interfeţei, putem folosi ecuaţia de transport de materie

$$\frac{v_\theta}{R}\frac{\partial c}{\partial\theta} + v_r\frac{\partial c}{\partial y} = D\frac{\partial^2 c}{\partial y^2}, \qquad (3)$$

în care D reprezintă coeficientul de difuziune şi componentele v_θ şi v_r ale vitezei sînt date de ecuaţiile (1') şi (2').

Condiţiile la limită sînt:

$$c = C_i \text{ pentru } y = 0 \qquad (4)$$

$$c = C \text{ pentru } y = \infty. \qquad (5)$$

Soluţionarea ecuaţiei (3) pentru condiţiile la limită (4) şi (5) este o problemă dificilă. Vom folosi, din acest motiv, o metodă de calcul aproximativă, care constă în transformarea ecuaţiei (3) într-o ecuaţie integrală şi aproximarea în această din urmă ecuaţie a concentraţiei c printr-un polinom. Pentru metoda de transformare se pot vedea lucrările [3] şi [4]. Menţionăm faptul că în cadrul acestei transformări, ecuaţia (3) este integrată în raport cu y de la 0 la δ şi condiţia la limită (5) este înlocuită prin condiţia

$$c = C \text{ pentru } y = \delta, \qquad (5')$$

δ reprezentînd grosimea stratului limită difuzional (adică acea distanţă de la suprafaţa picăturii la care c este practic egal cu C).

Se obţine:

$$-D\left(\frac{\partial c}{\partial y}\right)_{y=0} = \frac{1}{R}\frac{\partial}{\partial\theta}\int_0^\delta (c - C)v_\theta\,dy + \frac{\operatorname{ctg}\theta}{R}\int_0^\delta (c - C)v_\theta\,dy. \qquad (6)$$

Pentru c folosim polinomul de gradul 4

$$\frac{c - C}{C_i - C} = 1 - 2\frac{y}{\delta} + 2\left(\frac{y}{\delta}\right)^3 - \left(\frac{y}{\delta}\right)^4, \qquad (7)$$

ai cărui coeficienţi au fost astfel calculaţi încît

$$c_{y=0} = C_i\,;\; c_{y=\delta} = C\,;\; \left(\frac{\partial c}{\partial y}\right)_{y=\delta} = 0\,;\; \left(\frac{\partial^2 c}{\partial y^2}\right)_{y=\delta} = 0.$$

Folosind ecuaţiile (1') şi (7), ecuaţia (6) conduce la

$$\frac{\mathrm{d}\frac{\delta}{R}}{\mathrm{d}\theta} = -\frac{\frac{2}{Pe\sin\theta}\frac{R}{\delta} - \left\{\frac{3}{5}\frac{\delta}{R}\frac{u_0}{U} + \frac{2}{15}\left(\frac{\delta}{R}\right)^2\left(\frac{3}{2} - 2\frac{u_0}{U}\right)\right\}\mathrm{ctg}\theta}{\frac{3}{10}\frac{u_0}{U} + \frac{2}{15}\frac{\delta}{R}\left(\frac{3}{2} - 2\frac{u_0}{U}\right)} \qquad (8)$$

unde

$$Pe \equiv \frac{UR}{D}.$$

Pentru modul în care $\frac{u_0}{U}$ depinde, în cazul $\mathrm{Re} < 1$, de concentraţia în faza continuă a substanţei capilar-active se va vedea lucrarea [1], în care este prezentată o formulă a lui L e v i c i [5].

Ecuaţia (8) poate fi soluţionată numeric. Rezultatele obţinute vor fi expuse în lucrarea în extenso. Aici vom discuta doar cazurile extreme $\frac{u_0}{U} = 0$ şi $\frac{u_0}{U} = \frac{1}{2}$. În primul caz, interfaţa se comportă ca o suprafaţă solidă (există deci în faza continuă impurităţi capilar active); în al doilea caz în faza continuă nu există asemenea impurităţi, iar viscozitatea fazei dispersate este neglijabilă în comparaţie cu viscozitatea fazei continue (vezi ecuaţia 17 din [1]).

Pentru $\frac{u_0}{U} = 0$, se obţine pentru coeficientul de transfer de materie k, definit prin ecuaţia

$$k = \frac{-D\int_0^\pi \left(\frac{\partial c}{\partial y}\right)_{y=0} 2\pi R^2 \sin\theta\,\mathrm{d}\theta}{4\pi R^2}, \qquad (9)$$

expresia

$$\frac{kR}{D} = 0{,}653\; Pe^{1/2} \qquad (10)$$

Acest caz particular se găseşte soluţionat şi în lucrarea [3].

Pentru $\frac{u_0}{U} = \frac{1}{2}$, se obţine

$$\frac{kR}{D} = 0{,}447\; Pe^{1/3}. \qquad (11)$$

Reamintim că pentru numere Reynolds mari

$$\frac{kR}{D} \sim \mathrm{Re}^{1/2}\,\mathrm{Pr}^{1/3} \quad \left(\mathrm{Pr} \equiv \frac{\nu}{D}\right) \qquad (12)$$

atunci cînd interfaţa se comportă cu o suprafaţă solidă şi

$$\frac{kR}{D} \sim \mathrm{Re}^{1/2}\,\mathrm{Pr}^{1/2} \qquad (13)$$

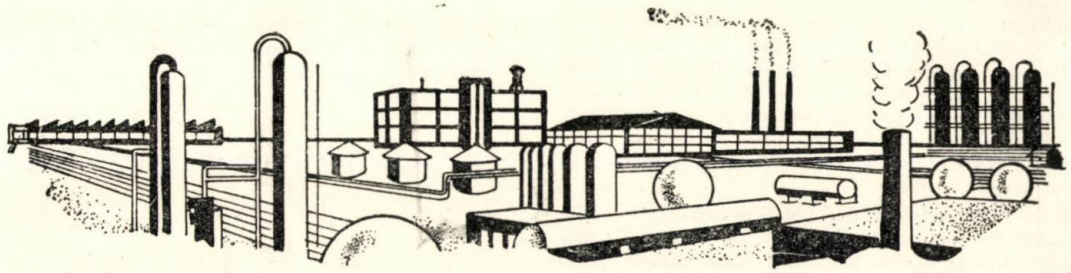
cînd substanţele capilar active lipsesc din faza continuă. Mărimea ν este viscozitatea cinematică a fazei continue.

Dacă comparăm aceste ecuaţii între ele se constată că în fluide pure doar constanta de proporţionalitate este diferită, în timp ce în prezenţa substanţelor capilar active se schimbă de la numere Reynolds mici la numere Reynolds mari şi dependenţa coeficientului de transport de numărul lui Reynolds. Nu dispunem, deocamdată, de rezultate experimentale şi pentru numere Reynolds < 1 pentru a le putea compara cu ecuaţiile de mai sus. În încheiere ţinem să subliniem interesul practic al acestei probleme, avînd în vedere faptul că rezultatele experimentale [2] arată că impurităţi capilar active de ordinul lui 10^{-5} moli/l afectează puternic valoarea coeficientului de transport de materie şi deci proiectarea coloanelor de rectificare sau de extracţie.

Institutul Politehnic Bucureşti

BIBLIOGRAFIE

1. Ruckenstein E., Revista de Chimie 10 (1959) p. 500.
2. Boye Christensen G. şi Terjesen G. S., Chem. Eng. Science 9 (1959) p. 255.
3. Akselrud A. G., Jurnal Fiziceskoi Himii *27* (1953) p. 1446.
4. Ruckenstein E., Dokladi Akademii Nauc S.S.S.R. 108, nr. 3 (1956).
5. Levici G. V. Fiziko-himiceskoie ghidrodinamika, Izdutelstvo Akad. Nauc S.S.S.R., Moskva, 1952.



VIE ACTIVITATE PE ŞANTIERELE DE CONSTRUCŢIE ALE INDUSTRIEI CHIMICE

Constructorii, montorii şi instalatorii din cadrul unităţilor de construcţii şi montaje ale Ministerului Industriei Petrolului şi Chimiei obţin zi de zi succese în întrecerea socialistă, în domeniul punerii în funcţiune a unor noi obiective industriale.

La Combinatul de cauciuc sintetic din Borzeşti au sosit pînă în prezent peste 1 800 t de utilaje şi peste 10 000 t de alte materiale. Din U.R.S.S., R. D. Germană şi R.Cehoslovacă au sosit : compresoare verticale şi orizontale, polimerizatoare, reactoare pentru dehidrogenarea butilenei, rezervoare sferice, maşini-unelte pentru secţiile anexe, vase cu agitatoare, cisterne etc. De la întreprinderile din ţară au fost aduse diferite maşini-unelte, rezervoare cilindrice şi construcţii metalice pentru instalaţii.

Aceste utilaje şi materiale au permis începerea montajului la secţiile de polimerizare, pregătirea şarjei, dehidrogenarea butilenei, atelierul mecanic, gazometre, turnuri de răcire, purificarea butanului etc.

Sînt de subliniat îndeosebi succesele obţinute de muncitorii, inginerii şi tehnicienii întreprinderii de şantiere Săvineşti, care au raportat, încă de la 19 august, îndeplinirea planului de producţie pe opt luni.

Pe şantierul Combinatului de îngrăşăminte cu azot, după sosirea unor masive transporturi de utilaje din U.R.S.S. se depune o muncă intensă pentru a monta instalaţiile de la depozitul de amoniac şi fabrica de acid azotic. Obiectivele ca : secţia de conversie, cea de compresie, corpul unificat, precum şi secţia de separare a aerului, aşteaptă montarea utilajelor. Lucrările de montaje de la secţia „Leşie sodă" se află într-un stadiu deosebit de avansat. Colectivul acestui şantier s-a angajat ca pînă la sfîrşitul anului să facă o economie de peste 1 100 000 lei prin folosirea deşeurilor de fier şi prin folosirea cofrajelor de mai multe ori.

Veştile sosite de pe celelalte şantiere sînt de asemenea îmbucurătoare. Astfel, pe întregul şantier al viitoarei uzine de produse sodice de la Govora se desfăşoară o activitate intensă.

După terminarea rodajului, la primul cuptor de var a început încărcarea lui cu calcar şi cocs. Următoarele trei cuptoare au intrat, de asemenea, în rodaj. Rodajul a fost terminat şi la una din tobele de var, iar la secţia de compresoare s-a rodat primul compresor cu abur cu pornire electrică. Ritmul viu al lucrărilor de montaj a făcut ca la secţia de preparare chimică a apei pentru alimentarea termocentralei să înceapă probele tehnologice înainte de termen. Saramura sosită prin conducte de la Ocniţa a fost introdusă în secţia de purificare, unde au început probele tehnologice.

Montorii întreprinderii de montaje din Bucureşti au terminat lucrările la secţia de compresoare a viitoarei fabrici de amoniac şi acid azotic de la Combinatul chimic nr. 1. Ei au început montajul şi la fabrica de azotat de amoniu care va intra în probe tehnologice la sfîrşitul anului.

Palas-Constanţa este o localitate care va apare în curînd pe harta industrială a patriei noastre cu o nouă unitate chimică.

Este vorba despre o fabrică de paste semichimice şi celuloză din paie. Constructorii lucrează în momentul de faţă la hala maşinilor de preparat, unde au început montajele.

Industria chimică a Capitalei se îmbogăţeşte cu o nouă unitate : staţia semiindustrială pentru producerea fibrelor sintetice de tip teron. Montajul acestei unităţi se execută în ritm susţinut la uzinele ICECHIM şi va fi terminat la sfîrşitul trimestrului al III-lea.

Deosebit de interesante sînt lucrările specialiştilor noştri în domeniul folosirii materialelor plastice în construcţii.

Recent, la unul din blocurile cvartalului 3 de locuinţe din oraşul Oneşti au fost realizate : zugrăveli şi vopsitorie cu materiale pe bază de acetat de polivinil şi alchidal, pardoseli din clorură de polivinil în dale şi covar, instalaţii sanitare din polietilenă, bachelită şi aminoplast. Materialele din mase plastice folosite pentru zugrăveli, vopsitorii şi pardoseli sînt preparate în întreprinderile chimice din ţară.

Rezultatele bune ale experimentărilor făcute în acest domeniu deschid largi perspective în vederea extinderii folosirii maselor plastice în construcţii.

*

Un grup de specialişti în domeniul maselor plastice de la Institutul de Cercetări Chimice din Bucureşti a abordat recent cercetarea unei noi fibre sintetice romîneşti, obţinută din alcool polivinilic. Aceste fibre se realizează prin chimizarea gazului metan şi a propilenei, care se obţine din gazele rezultate prin prelucrarea ţiţeiului.

Noua fibră avînd proprietăţi fizico-mecanice superioare este bună înlocuitoare a bumbacului.

Concomitent cu cercetările de laborator, care au intrat în faza finală, se desfăşoară şi proiectarea unei staţii pilot.

*

Recent, un colectiv de la fabricile de geamuri Tîrnăveni şi Scăeni a pus la punct procesul de fabricaţie a sticlei spongioase — un material izolator uşor şi cu rezistenţă mare la compresiune. Pentru fabricarea acestui material se utilizează, în afara sticlei măcinate, praful de calcar şi sterilul de nisip.

Noul produs poate fi folosit sub formă de plăci sau cărămizi, la pereţi despărţitori, în industria frigotehnică, la izolarea conductelor, la pereţii exteriori etc.

La Tîrnăveni va începe în curînd producţia unor noi sortimente de geam : colorat armat, colorat ornament şi armat ondulat. Pînă la sfîrşitul anului 1959 se vor fabrica circa 8 500 m^2 din aceste noi sortimente, care se vor folosi în construcţiile de locuinţe, la acoperişuri şi luminatoare de hale industriale etc., urmînd ca în anul 1960 să se producă cantităţi suficiente pentru acoperirea nevoilor curente.

*

In ultimele trei luni, la cabinetul tehnic al fabricii de sticlă din Turda s-au primit 23 propuneri de inovaţii tehnice. Printre acestea se poate cita aceea privind scurtarea cu trei zile faţă de durata prevăzută a timpului de reparaţii la cuptoarele de topit sticlă, care aduce economii de 50 000 lei la fiecare cuptor. S-au obţinut, de asemenea, 60 000 lei economii prin folosirea unor maşini automate pentru fabricat foile, iar economii de peste 280 000 lei anual se realizează datorită perfecţionării aduse unei alte maşini.

*

Colectivul de muncă al uzinelor de produse sodice din Ocna Mureş, care s-a angajat să realizeze, pînă la sfîrşitul anului 1959, 8 700 000 lei economii peste plan, a obţinut importante succese în producţie. De la începutul anului şi pînă la mijlocul lunii octombrie 1959 s-au făcut economii la preţul de cost în valoare de 5 600 000 lei, provenind în marea majoritate din reducerea consumurilor specifice de materii prime şi materiale. De pildă, prin reducerea consumurilor specifice la amoniac, s-au realizat economii în valoare de peste 1 200 000 lei, la cocs de 1 milion lei, la abur de peste 2 milioane lei, la var de 351 000 lei etc.

*

La uzinele Gh. Gheorghiu-Dej din Baia Mare, colectivul de muncă a avut o valoroasă iniţiativă în cadrul întrecerii socialiste : „Fiecare muncitor să facă cel puţin o propunere pentru valorificarea rezervelor interne la locul său de muncă". Peste 2 100 de propuneri de acest fel s-au înregistrat pînă la mijlocul lunii octombrie 1959, mulţi muncitori şi tehnicieni făcînd 2—3 propuneri sau chiar mai multe. Numeroase propuneri au şi fost aplicate în producţie şi, datorită unor măsuri tehnico-organizatorice luate de conducerea uzinei, s-au realizat de la începutul anului economii de peste 11 milioane lei.

PREMIUL NOBEL 1959 PENTRU CHIMIE

Laureatul premiului Nobel pentru chimie pe anul 1959 este cunoscutul om de știință, academicianul Jaroslav Heyrovsky.

Născut la 20 decembrie 1890, academicianul Jaroslav Heyrovsky a urmat matematicile și fizica la Universitatea din Praga, continuîndu-și apoi studiile la Londra. El este întemeietorul școlii de polarografie și unul din cei mai de seamă reprezentanți ai acestei metode de enaliză fizico-chimică.

Împreună cu elevii și colaboratorii săi, elaborează bazele teoretice și practice ale acestei discipline, fiind autorul a numeroase manuale. În curînd a ieșit de sub tipar manualul de polarografie, scris de academicianul J. Heyrovsky pentru țara noastră.

EVOLUȚIA INDUSTRIEI DE CAUCIUC SINTETIC ÎN U.R.S.S.

Industria cauciucului sintetic reprezintă astăzi una dintre ramurile cele mai importante ale industriei de sinteză organică pe plan mondial. Ridicarea necontenită a nivelului de trai al populației în Uniunea Sovietică a determinat o dezvoltare continuă a industriei de cauciuc sintetic atît în tonaje, cît și ca sortimente.

După cum este îndeobște cunoscut, prima fabricație industrială de cauciuc sintetic în lume a început în anul 1932 în U.R.S.S.; după șase ani, Germania a început să producă și ea, iar după alți patru ani, a început fabricarea cauciucului sintetic în S.U.A. Primul tip de cauciuc sintetic produs pe scară industrială în U.R.S.S. a fost cauciucul butadien-sodiu (SKB) pe baza lucrărilor savantului C. V. Lebedev, cu privire la obținerea butadienei prin descompunerea alcoolului etilic cu ajutorul unui catalizator, care avea o activitate simultană de deshidratare, dehidrogenare și de condensare. Polimerizarea butadienei se făcea în fază de vapori în prezența sodiului metalic.

Ceva mai tîrziu, pe baza lucrărilor efectuate de cercetătorii sovietici sub conducerea prof. A. L. Klebansk, a început producția de cloropren și în aceeași perioadă și producția de latex sintetic foarte necesar multor sectoare industriale. În timpul celui de-al doilea război mondial multe din instalațiile pentru obținerea cauciucului sintetic au fost distruse, iar unele au fost mutate în regiuni mai puțin vulnerabile.

După încetarea ostilităților, s-a pus în aplicare un larg program de refacere și dezvoltare a uzinelor de cauciuc sintetic, mare parte din utilajele și instalațiile vechilor uzine fiind înlocuite cu altele noi, cu capacitate de producție mărită.

Cauciucul de tip butadienă-stiren a constituit din primii ani de după război sortimentul principal al industriei sovietice de cauciuc sintetic. El se prepară prin polimerizarea continuă în emulsie a monomerilor. Stirenul se obține prin dehidrogenarea etilbenzenului în reactoare tubulare izoterme și în reactoare adiabatice prin diluție cu aburi supraîncălziți.

De asemenea, în aceeași perioadă a început fabricarea industrială a cauciucului de tip butadienă-metilstiren. Alfametilstirenul se obținea prin oxidarea izopropilbenzenului prin hidroperoxid. În instalațiile mai noi, metilstirenul se obține printr-un proces de dehidrogenare. Cauciucurile conținînd 10% și 50% stiren sau metilstiren ocupă acum un loc important în economia sovietică, datorită faptului că acestea își păstrează elasticitatea pînă la temperaturi de −60°C.

În laboratoarele de cercetări ale Institutului de Cauciuc sintetic, dr. B. A. Dolgoplosk a elaborat o metodă de sinteză pentru obținerea cauciucurilor carboxilate care sînt mult superioare celor provenite prin polimerizarea divinilstirenului, atît în ceea ce privește rezistența la căldură, elasticitatea, cît și aderența față de fibrele textile. Aceste cauciucuri se fabrică acum pe scară industrială în U.R.S.S.

În ceea ce privește producția de cauciucuri butadienă-stiren și butadienă-metilstiren, paralel cu sporirea producției s-au întreprins cercetări și pentru îmbunătățirea calității acestor produse. Printre cele mai importante realizări în acest domeniu trebuie menționate selecțiile de noi tipuri de emulgatori și prepararea de cauciucuri moi care nu necesită o termoplastifiere. Aceste cercetări au dus nu numai la o lărgire a sortimentelor, în sensul fabricației unor cauciucuri superioare calitativ celor existente, ci și la o apreciabilă scădere a prețului de cost al cauciucurilor sintetice.

Cu toate că pînă acum cauciucurile sintetice nu au putut înlocui în toate scopurile cauciucul natural, cauciucul sintetic de tip butadienă-stiren este superior, în multe privințe, celui natural.

După mulți ani de cercetare, dr. S. V. Lebedev a sintetizat un cauciuc isoprenic a cărui structură și proprietăți sînt foarte asemănătoare cauciucului natural. Pe baza acestor lucrări, produsul a trecut în pilotare încă din anul 1956 și acum produsul se află în stadiu de industrializare pentru fabricarea acestui cauciuc pe scară largă.

Pînă acum, marea producție de cauciuc sintetic a U.R.S.S. a fost axată pe fabricarea de cauciucuri cu cît mai multe utilizări, ca; butadienă-stiren, butadienă-metilstiren și isopren, reducîndu-se cauciucul de tip butadien-sodiu. În perspectivă se preconizează o mare dezvoltare a producției de cauciucuri de tipuri speciale care se deosebesc atît ca structură chimică, cît și ca proprietăți de cauciucul natural și de cele sintetice, uzual folosite pînă acum. Este vorba de cauciucuri sintetice rezistente simultan la uleiuri și la căldură, neinflamabile, rezistente la ozon și la o serie întreagă de produse chimice. În această categorie se înscrie și cauciucul de tip cloropren, a cărui producție a sporit simțitor pînă în anul 1960, prin construirea de numeroase instalații noi pentru fabricarea acestuia. De asemenea, se preconizează o dezvoltare importantă a copolimerilor cloroprenului, și în special a cloroprenului cu 3—5% stiren, care îi micșorează tendința de cristalizare, cum și a copolimerului cloroprennitrilacrilic. În paralel se va dezvolta și producția unor tipuri speciale de cloropren ca Nairitul NT, care s-a dovedit a fi un foarte bun înlocuitor al gutaperciei. Cauciucul cloroprenic se fabrică în U.R.S.S. printr-un proces de polimerizare în emulsie din care produsul se separă nu prin răcire, ca în S.U.A., ci prin coagulare sub acțiunea electroliților.

Cauciucurile butadienă-nitril, care se fabricau pînă acum prin procedee uzuale de polimerizare, se produc acum prin procese continue, foarte economice.

În afară de aceste tipuri, în U.R.S.S. se mai produc pe scară industrială și diferite sortimente de poliisobutilenă care, datorită marii stabilități chimice pe care o prezintă și proprietăților electrice foarte bune, sînt folosite pentru acoperiri de protecție împotriva coroziunii, cum și în industria electrotehnică drept izolator.

Pe linia producerii unor noi sorturi de cauciucuri cu utilizări specializate, se produc noi tipuri de latexuri sintetice:

— butadienă-stiren pentru impregnarea fibrelor cord și a produselor poroase;

— cloropren pentru diferite articole fabricate din latex;

— butadienă-piperinil pentru industria azbestului;

— butadienă-clorură de viniliden pentru piele și talpă sintetică.

Pentru reducerea prețului de cost în industria cauciucului sintetic din U.R.S.S. — în afara îmbunătățirii procedeelor în vederea reducerii consumurilor specifice — în ultimii cinci ani această ramură s-a orientat înspre petrochimie în sensul înlocuirii alcoolului etilic de fermentație cu cel obținut prin sinteză din etilenă. În acest sens, în afara uzinelor de etanol sintetic construite în cursul septenalului, vor fi construite alte noi unități. Alte uzine noi vor produce butadiene prin dehidrogenarea butanului pentru care există în U.R.S.S. rezerve practic nelimitate. Astfel, s-au pus în funcțiune instalații experimentale în care se urmăresc și indicii economici în paralel cu obiectivele tehnologice. În scurt timp, pe baza acestor date, producția butadienei din butan va fi desfășurată pe scară largă. Într-una din noile instalații construite în acest scop, procedeul de dehidrogenare se face în două trepte: prima — în care procesul are loc în prezența unui strat de catalizator, la cald, și a doua — după separarea din amestecul de butan-butilenă fin pulverizat a butilenei prin distilare extractivă, constă în dehidrogenarea butilenei la butadienă pe strat de catalizator fix. Separarea butadienei din amestecul de butilenă-butadienă se face cu ajutorul unei soluții amoniacale.

Cercetările care se efectuează în domeniul cauciucurilor sintetice în U.R.S.S., atît pe linie tehnologică cît și pentru studierea mecanismelor de polimerizare și policondensare și a proprietăților produselor rezultate în funcție de procedeele folosite, duc în anii care urmează la importante aplicații industriale, ale căror rezultate, împreună cu sortimentele existente, vor face ca producția cauciucului sintetic să sporească în 1965 de trei ori față de cea din 1957.

DELEGAȚII ASIT PESTE HOTARE

În cadrul activității de colaborare tehnico-științifică între tehnicienii din țara noastră cu cei de peste hotare, Asociația Științifică a Inginerilor și Tehnicienilor a participat prin delegați la o serie de manifestări ce au avut loc în străinătate în luna septembrie 1959.

Astfel, între 8 și 10 septembrie, prof. ing. D. Mateescu de la Institutul Politehnic Timișoara a participat la *„Conferința pe țară în problemele construcției în oțel"*, conferință ce a avut loc în R. Cehoslovacă.

La Praga, în cadrul simpozionului cu tema : *„Tehnica întreruperii și întreruptoarelor de înaltă tensiune"*, ing. H. Hortopan a prezentat o comunicare intitulată *„Comutator program pentru încercarea în rețea a aparatelor de comutații"*.

Tot la Praga, între 7 și 12 septembrie, s-au desfășurat lucrările simpozionului în problema țesutului fără suveică, la care a participat ca delegat al ASIT ing. L. Călin.

În domeniul construcțiilor, în luna septembrie a avut loc la Budapesta un interesant schimb de experiență între tehnicienii romîni și maghiari. Ing. I. Negomireanu și ing. A. Lupescu, delegați ai ASIT, vor studia numeroase probleme legate de tehnica construcțiilor de locuințe. În cadrul aceluiași schimb de experiență, țara noastră va primi vizita unor ingineri din R.P.U. care vor studia la noi probleme de iluminat public interior și exterior.

Între 21 septembrie și 3 octombrie 1959 a avut loc la Rio de Janeiro al XI-lea Congres al Asociației Internaționale Permanente a Congreselor de Drumuri, la care participă conf. ing. T. Gh. Mătăsaru, prorector al Institutului de Construcții-București, precum și o delegație a Ministerului Transporturilor și Telecomunicațiilor, formată din tov. T. Blumenfeld, director general al Ministerului Transporturilor, ing. I. Epureanu și ing. C. Marinescu.

Între 24 și 26 septembrie 1959, a avut loc la Varșovia un simpozion internațional cu tema : *„Știința, dezvoltarea economică și bunăstare a poporului"*.

Din delegația țării noastre care a participat la acest simpozion fac parte Acad. E. Bădărău, membru în Comitetul Executiv al Asociației Oamenilor de Știință și conf. dr. Gh. Crețeanu, Prorector al Institutului de Medicină, Iași.

Aceeași delegație a participat la Varșovia între 26 și 28 septembrie 1959, la lucrările Adunării Generale a Federației Mondiale a Oamenilor de Știință.

O delegație de 11 membri ai Asociației Oamenilor de Știință din R.P.R. a plecat în ziua de 23 septembrie 1959 în Republica Populară Polonă, pentru o vizită de studii și documentare, răspunzînd astfel vizitei făcute în anul 1958 de un grup de oameni de știință din R.P. Polonă. Delegația a fost condusă de tov. ing. I. Niculescu, Laureat al Premiului de Stat, membru în Consiliul Central ASIT.

*

La 27 octombrie, în sala ASIT din str. Mihail Eminescu nr. 8, în fața unui numeros public, format din oameni de știință, cadre didactice din învățămîntul superior, ingineri și tehnicieni, a avut loc un simpozion cu tema : *„Succesele științei și tehnicii sovietice în domeniul cuceririi spațiului cosmic"*.

Simpoziomul organizat de Consiliul Central ASIT în cadrul manifestărilor inițiate cu prilejul lunii prieteniei romîno-sovietice a fost deschis de acad. Elie Carafoli, directorul Institutului de mecanică aplicată „Traian Vuia" al Academiei R.P.R.

În continuare au prezentat referate prof. dr. ing. Remus Răduleț, membru corespondent al Academiei R.P.R., directorul Institutului de Energetică al Academiei R.R.R., despre *„Probleme mecanice ale zborului cosmic"*, prof. ing. Ion Pascaru, despre *„Construcția și funcționarea rachetelor"*, prof. ing. Ion Penescu, prorectorul Institutului Politehnic din București, despre *„Teleghidarea rachetelor"* și prof. Aurel Pîrvu, despre *„Cercetări științifice realizate cu ajutorul sateliților artificiali și rachetelor cosmice și perspectivele zborului interplanetar"*.

*

CONSFĂTUIRE CU TEMA „CREȘTEREA PRODUCTIVITĂȚII MUNCII PRIN MECANIZAREA ȘI AUTOMATIZAREA PROCESELOR DE PRODUCȚIE"

Creșterea productivității muncii constituie sarcina centrală a economiei ; apreciind că una din cele mai importante căi pentru creșterea productivității muncii o constituie automatizarea și mecanizarea producției și că, în această privință, inginerilor și tehnicienilor le revine un rol principal, Consiliul Central ASIT a hotărît ținerea — la începutul anului 1960 — a unei consfătuiri cu tema :

„Creșterea productivității muncii prin mecanizarea și automatizarea proceselor de producție".

În consfătuire se vor analiza realizările obținute în R.P.R. în acest domeniu, se vor indica căile cele mai potrivite pentru dezvoltarea mecanizării și automatizării în diferite ramuri ale economiei naționale.

Consfătuirea urmărește totodată să stimuleze și să intensifice preocupările inginerilor, tehnicienilor și cadrelor din economie pentru utilizarea mai bună și perfecționarea mijloacelor de mecanizare și automatizare existente, precum și pentru extinderea mecanizării și automatizării.

Consfătuirea se va ține la București și va dura 2—3 zile.

În prima parte a consfătuirii vor fi depuse referate generale privind probleme de ansamblu în domeniul mecanizării și automatizării proceselor de producție, iar în a doua parte se vor ține ședințe pe ramuri, unde se vor prezenta referate și comunicări privind problemele specifice ale mecanizării și automatizării în ramura respectivă.

Filialele și Cercurile ASIT sînt invitate pe această cale să mobilizeze pe inginerii și tehnicienii din producție, cadrele didactice din institutele politehnice, proiectanții și cercetătorii, la întocmirea de comunicări, în care să se prezinte realizări din domeniul mecanizării și automatizării proceselor de producție. Filialele vor întocmi referate privind studiul mecanizării și automatizării proceselor de producție, greutăți și lipsuri în acest domeniu și propuneri de măsuri pentru extinderea mecanizării și automatizării.

În dorința de a veni în ajutorul inginerilor și tehnicienilor din întreprinderi și institute pentru ridicarea nivelului lor profesional și îmbunătățirea continuă a proceselor tehnologice, revista noastră publică referate din publicațiile de specialitate asupra ultimelor noutăți din domeniul tehnologiei chimice.

Tovarășii care doresc să cunoască materialul de bază recenzat se vor adresa redacției, indicînd titlul materialului și numerele indicative aflate la sfîrșitul lui.

Macromolecule

ÎNTREBUINȚAREA NYLONULUI CA APRET Ideea folosirii nylonului, și în special a deșeurilor de nylon, este destul de veche. Transpunerea acestei idei în practică a fost îngreuiată prin faptul că poliamidele nu se dizolvă în solvenții obișnuiți, iar soluțiile nylonului în acid formic sau în fenol sau crezoli sînt toxice și corosive, sînt greu de recuperat și pot cauza și degradarea textilelor tratate cu aceste soluții. Folosirea soluțiilor de nylon în acizii anorganici diluați, ca de exemplu în acid sulfuric, clorhidric sau azotic este, de asemenea, dificilă.

Cercetările recente au arătat că nylonul se dizolvă într-un amestec azeotropic de 2-cloretanol și apă, la temperaturi de minimum 80°C. Acest amestec conține 57,5% 2-cloretanol și 42,5% apă, avînd un p.f. 98°C. Cu tot conținutul mare de apă, acest solvent dizolvă 5—20% nylon. În aceste soluții se poate adăuga cel mult 3,5% tricloretanol, prin care se poate obține o peliculă mai lucioasă de nylon după uscare. Pentru a evita formarea acidului clorhidric liber din etanol clorurat, se ajustează *p*H-ul soluției cu borax, la 9,2.

Apretul astfel obținut poate fi folosit la finisarea fibrelor, a hîrtiei și a țesăturilor.

Pentru a ușura dizolvarea nylonului în solventul clorurat se poate folosi nylon fin divizat, dizolvat în prealabil într-un solvent consacrat (de exemplu acid formic) și reprecipitat printr-un adaos de apă. Precipitatul poate fi măcinat apoi cu ajutorul unei mori coloidale.

011—4—035

SOLVENT PENTRU LÎNĂ Borhidrura de sodiu în soluție apoasă alcalină (*p*H = = 10 — 11) dizolvă lîna la temperatura de 1°C, în proporție de 71% în 12 ore. La 20°C, într-o oră, 92% din lînă intră în soluție.

011—4—036

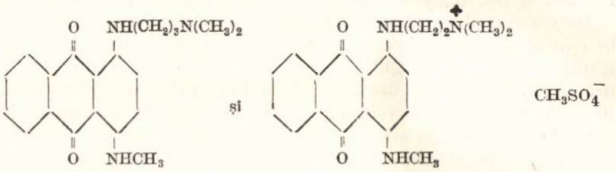
NOU SOLVENT PENTRU FILAREA FIBRELOR ACRILNITRILICE Se propune folosirea ca solvent a *N*-nitro-piperidinei pentru filarea copolimerilor acrilici. *N*-nitrozo-piperidina este miscibilă în orice proporție cu benzen, eter, acetat de etil, acetonă, tetraclorură de carbon și alcool etilic și este solubilă în acid clorhidric concentrat.

011—4—037

COLORANȚI ALCHILAMINO-ANTRACHINONICI PENTRU FIBRE ACRILNITRILICE Coloranții derivați ai alchilamino-antrachinonelor, care conțin în radicalul alchil din molecula lor, fie grupe amine terțiare, fie grupe de amoniu cvaternizate, sînt adecvați pentru vopsirea și impregnarea fibrelor poliacrilnitrilice din flote neutre, acide sau slab alcaline. Vopsirile obținute au o rezistență excelentă la lumină și o rezistență foarte bună la spălat.

Acești coloranți se obțin prin înlocuirea antrachinonelor substituite în poziție α cu amine, avînd formula generală $R_1HN - X - NR_2R_3$, în care X înseamnă un radical bivalent, R_1 este H sau o grupă alchilică, iar R_2 și R_3 sînt grupe alchilice separate sau formează, împreună cu un atom de azot terțiar, un nucleu heterociclic. Condensarea are loc în prezența unui agent de neutralizare a acidului și a unui catalizator de cupru, într-un solvent organic, la 60—120°C, cu un adaos de amină, ca de exemplu 1-dimetil-amino-2-aminoetan etc. Cvaternizarea are loc prin tratarea aminei cu o halogenură sau cu un sulfat de alchil.

Coloranții obținuți au, de exemplu, următoarele constituții:



011—4—038

POLIMERI HIDROSOLUBILI Compușii macromoleculari hidrosolubili se obțin prin polimerizarea 1-acrilamido-1-desoxi-*D*-glucitolului. Acest monomer se prepară prin reacția anhidridei acidului acrilic sau metacrilic cu glucamină și se polimerizează ușor, datorită legăturii duble prezente, cu ajutorul unui catalizator peroxidic. Produsele obținute se dizolvă în apă sau formează geluri vîscoase în funcție de greutatea moleculară. Proprietățile acestor polimeri pot fi modificate prin copolimerizarea monomerului cu alți compuși vinilici, ca de exemplu acrilamidă, stiren sau acrilat de metil.

Produsele obținute pot servi, între altele, la ancolarea fibrelor textile, ca adezivi, ca aditivi pentru micșorarea viscozității nămolului la foraj, ca aglutinanți etc.

011—4—039

UN NOU DERIVAT AL CELULOZEI Celuloza reacționează în prezența anhidridei acetice, cu acizi succinamici substituiți la azot, prin formarea unor esteri. Reacția este aproape cantitativă și esterul rezultat conține, pe lîngă grupe succinamoilice, grupe acetil. Acești esteri se prepară în modul următor: celuloza se umezește întîi cu apă, apoi apa este eliminată cu dioxan. O moleculă de celuloză astfel activată se încălzește cu 0,3 molecule acid succinamic substituit, cu patru molecule anhidridă acetică și cu o cantitate catalitică (0,09 moli) acid sulfuric. După terminarea reacției, catalizatorul se neutralizează cu o soluție de acetat de magneziu și esterul se precipită prin adăugare de apă.

Fibrele obținute din acest material pot fi ușor vopsite cu coloranți acizi pentru lînă.

011—4—040

COMPUȘI POLIMERI NEINFLAMABILI Din monomerul clorurat 3, 3,3—triclorpropen se pot obține cu ajutorul unui catalizator peroxidic, sau prin acțiunea razelor γ, polimeri neinflamabili. Monomerul se obține cu ajutorul reacției de

adiție a bromtriclor-metanului la etilenă, prin care se formează 1, 1, 1-triclor-3-brompropan, care apoi se dehidrobromurează cu metoxid de sodiu. 3, 3, 3-triclorpropenul rezultat dă la polimerizare, produse lichide sau solide. Copolimeri, de asemenea neinflamabili, se pot obține prin copolimerizarea monomerului cu etilenă și cu acetat de vinil.

011—4—041

FOLOSIREA ACIDULUI IZOFTALIC LA OBȚINEREA POLIESTERILOR NESATURAȚI Lucrări recente au arătat că rășinile policondensate pe bază de acid izoftalic au greutăți moleculare mai mari decît cele obținute cu ajutorul anhidridei ftalice. Avînd în vedere acest fapt, s-au executat cercetări în vederea determinării caracteristicilor rășinilor poliesterice nesaturate, modificate cu acid izoftalic, cum și pentru a putea cunoaște proprietățile laminatelor reînforsate cu fibre de sticlă.

Poliesterii nesaturați, modificați cu acid izoftalic, vulcanizați cu stiren, sînt mai elastici, mai flexibili și mai rezistenți la lovire și la deformare termică decît rășinile similare sintetizate pe bază de anhidridă ftalică. În laminatele reînforsate cu fibre de sticlă, poliesterii izoftalici au o aderență mai mare la fibre de sticlă și rezistă mai mult la deteriorare cu apă fierbinte. Viscozitatea lor este, de asemenea, mai mare. Poliesterii izoftalici pot fi prelucrați cu cantități pînă la 50% stiren, fără a avea vreun efect nefavorabil asupra calității laminatelor.

Poliesterii nesaturați au fost obținuți fie într-o singură fază, fie după o metodă lucrînd în două faze. La prima metodă s-au introdus deodată în vasul de reacție acidul izoftalic, propilenglicolul și anhidrida maleică și apoi s-au încălzit într-o atmosferă inertă (azot), sub reflux. La metoda în două faze, acidul izoftalic a fost esterificat cu întreaga cantitate de propilenglicol, pînă la formarea unui poliester neutru și apoi s-a adăugat cantitatea calculată de anhidridă maleică, pentru desăvîrșirea reacției. Viscozitatea poliesterilor obținuți după ultima metodă este mult mai mare decît cea a rășinilor ftalice corespunzătoare.

La tratarea termică a soluțiilor de poliester nesaturat-stiren, s-a întrebuințat drept catalizator un amestec din 0,5% peroxid de benzoil și 0,3% peroxid de metil-etil-cetonă cu un adaos de 0,01% cobalt, sub formă de naftenat.

011—4—042

NOI COMPUȘI MACROMOLECULARI DIN PETROL Utilizarea generală a cauciucului butil este îngreuiată prin faptul că acesta nu este compatibil cu cauciucul natural și cu cauciucul sintetic SBR, precum și din cauza vitezei mai reduse de vulcanizare și a dificultăților legate de dispersarea umpluturilor.

Aceste dificultăți sînt eliminate prin folosirea unui nou copolimer clorurat, din izobutilenă și izopren, cu un conținut de 1,5% clor. Polimerul, denumit MD-551, are o rezistență excepțională la temperaturi înalte și la ozon și este foarte stabil la flexiune. Rezistența la flexiune este mai bună decît cea a cauciucului SBR și este la fel de bună ca cea a cauciucului natural.

Prin copolimerizarea butadienei cu stiren în prezența sodiului metalic s-a obținut un ulei viscos, foarte nesaturat, avînd o greutate moleculară de 8 000—10 000. Legăturile duble sînt situate atît în interiorul catenei, cît și la capăt, sub formă de grupe vinilice.

Din cauza nucleului benzenic și a legăturilor duble, copolimerul este foarte reactiv și poate fi modificat pe diverse căi. Prin oxidarea compusului inițial se obțin două produse butoxilate, care sînt ușor solubile în solvenții uzuali și sînt foarte adecvați pentru fabricarea vopselelor, fiind compatibili cu rășinile ureo-formaldehidice, melaminice, aldehidice, fenolice, poliamidice, precum și cu uleiuri vegetale și cu nitroceluloza.

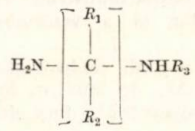
Aceste produse sînt egale din punct de vedere la calității cu rășinile epoxilice. Suprafețele acoperite cu acești polimeri pot fi întărite prin simplă încălzire cu o flacără liberă, ceea ce nu este posibil la nici un alt polimer. Întărirea poate fi realizată și cu ajutorul bioxidului de sulf.

011—4—043

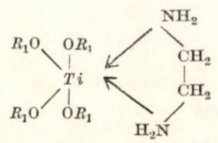
FIBRE SINTETICE ANTISTATICE Prin introducerea alcoolului hidroxialchil-polivinilic în molecula unor fibre sintetice, rezultate prin copolimerizare, se obțin fibre sintetice avînd proprietăți antistatice. De exemplu, copolimerul din 20—50 p nitril acrilic, 50—80 p clorură de vinil și 5—20 p alcool polivinilic, care conține 1,5—20 p oxid de alchilen pe o parte alcool, se dizolvă într-un solvent organic, se filează și se etirează la 110°C. Fibrele rezultate au proprietăți antistatice satisfăcătoare.

011—4—044

ESTERI COMPLECȘI AI TITANULUI Prin tratarea esterilor monomeri organo-titanici cu 1, 2-diamină avînd formula generală :



în care R_1 și R_2 înseamnă H sau o grupă alchilică și R_3H, o grupă alchilică cu 1 sau 2 atomi de carbon sau un alchil substituit cu o grupă aminică sau hidroxilică (de exemplu etilendiamină), se obțin esteri compuși avînd următoarea formulă :



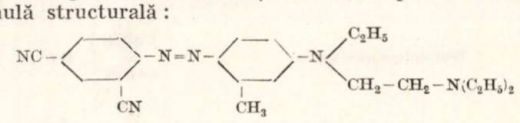
Aceștia pot fi folosiți drept catalizatori în lacuri, apreturi pentru textile etc.

De exemplu, produsul obținut din titanat de tetrabutil și etilendiamină dă, în condițiile obișnuite, o peliculă clară și transparentă cu o rășină epoxidică, pe cînd aceeași rășină fără acest adaos formează numai o masă semisolidă și cauciucoasă.

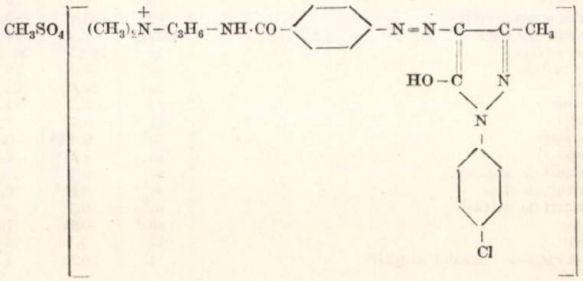
011—4—045

COLORANȚI MONOAZOICI PENTRU FIBRE POLIACRILNITRILICE Coloranții monoazoici liberi de grupe carboxilice sau sulfonice, care conțin în molecula lor grupe aminice sau grupe de amoniu cvaternare, care nu sînt substituenți direcți ai nucleelor aromatice, au o afinitate bună față de fibrele poliacrilnitrilice.

De exemplu, un colorant roșu de acest tip are următoarea formulă structurală :



Colorantul de mai jos are o culoare galben-verzuie :



011—4—046

NOUA METODĂ SOVIETICĂ DE OBȚINERE A CAPROLACTAMEI A fost terminată construcția fabricii de caprolactamă din Kirovahan, R.S.S. Armeană, unde se obține caprolactama după o nouă metodă fotosintetică. Spre deosebire de metodele vechi, cu faze numeroase, caprolactama se obține aici prin iradierea ciclohexanului, în prezență de clorură de nitrosil.

011—4—047

NOTE ECONOMICE ȘI INDUSTRIALE MONDIALE

Realizări importante în dezvoltarea economiei naționale a R.P.R.

Succesele obținute în dezvoltarea economiei naționale a țării noastre sînt oglindite în indicii generali de creștere în ultimii ani, a producției industriale și agricole, a investițiilor și a venitului național.

Astfel, producția globală industrială a crescut în anul 1958, de 3,93 ori în raport cu anul 1938 și cu 9,5% față de anul 1957.

Pe ramuri industriale, dinamica producției globale, considerînd anul 1938 = =100, a evoluat după cum urmează :

	1948	1950	1955	1956	1957	1958
Energie electrică și termică	156	248	576	651	738	846
Combustibil	76	98	182	192	208	224
Extracția minereurilor feroase	127	298	631	601	609	683
Metalurgie feroasă	121	190	286	302	332	392
Extracția minereurilor neferoase	70	73	396	437	475	524
Metalurgie neferoasă	67	167	244	283	320	349
Construcții de mașini și prelucrarea metalelor	87	179	496	595	679	751
Chimie	100	168	494	568	670	776
Cauciuc	108	186	542	623	762	847
Materiale de construcție	117	273	686	877	931	989
Sticlă, porțelan faianță	133	223	472	524	596	681
Exploatare forestieră și prelucrarea lemnului	99	135	244	276	293	315
Celuloză și hîrtie	120	165	226	243	258	287
Industria textilă	91	172	299	300	314	339
Industria alimentară	62	107	181	198	200	219
Alte ramuri ale industriei	120	238	541	640	787	1 018

În paralel cu creșterea producției produselor industriale și agricole, prin mărirea capacității de producție a unităților existente, prin construirea și punerea în funcțiune de noi unități și printr-o organizare mai bună a producției s-a realizat și o creștere a productivității muncii, care pe ansamblul industriei a crescut de 1,85 ori în anul 1958, în raport cu anul 1950. Volumul investițiilor care vor permite realizarea unor noi unități, ce vor intra în producție în anii următori, a sporit în mod simțitor, atingînd în anul 1958 aproape 15 miliarde lei, ceea ce reprezintă o creștere de 8,7% față de anul 1957.

Mai mult de jumătate din totalul investițiilor pe anul 1958 (53,5%) a fost destinat dezvoltării industriei, în deosebi industriei mijloacelor de producție (47,8%). În cadrul industriei s-a acordat o atenție specială creșterii investițiilor în vederea valorificării superioare a anumitor materii prime. Astfel, în anul 1958, investițiile în industria chimică au crescut cu 28%, în industria cauciucului de două ori, în industria lemnului cu 16%, în industria celulozei și hîrtiei de 2,5 ori față de anul 1957.

Producția principalelor produse industriale pe cap de locuitor, în perioada 1938—1958 a evoluat după cum urmează :

Denumirea produsului	Unități de măsură	1938	1948	1950	1955	1958
Fontă	kg	8,5	11,7	19,6	32,9	40,8
Oțel	kg	18,2	22,2	34,0	44,2	51,7
Laminate	kg	20,4	19,8	28,2	32,6	43,0
Cărbune brut extras	kg	181,2	185,4	238,7	352,3	409,1
Energie electrică	kWh	72,4	94,4	129,5	250,7	342,4
Țiței extras	kg	422,7	261,1	309,4	609,3	627,7
Gaz metan	m^3	19,3	79,7	119,5	229,3	281,0
Sare	kg	23,6	22,2	25,5	32,7	40,6
Ciment	kg	32,7	41,3	63,0	111,7	142,4
Sticlărie	kg	1,3	1,6	2,3	3,9	4,9
Cherestea	m^3	0,143	0,137	0,218	0,186	0,196
Hîrtie	kg	3,9	4,0	5,3	6,3	6,6
Țesături de bumbac	m^2	6,7	5,7	9,1	14,1	11,5
Țesături de lînă	m^2	0,8	0,7	1,4	1,8	1,5
Țesături de mătase	m^2	0,7	0,5	0,8	1,2	1,2
Piele	cm^2	6,9	7,0	11,9	15,0	15,4
Zahăr	kg	6,1	6,2	5,8	7,5	10,4
Spirt rafinat (Alcool absolut)	l	0,7	1,2	1,3	1,9	1,7

Din examinarea sumară a acestei tabele rezultă că producția de fontă pe cap de locuitor a crescut în ultimii zece ani de aproape patru ori, cea de oțel de aproape trei ori, cea de energie electrică de aproape cinci ori, cea de gaz metan de peste 14 ori, cea de ciment de peste 3,5 ori, indici îndeajuns de edificatori ca să mai necesite comentarii.

Știri din U.R.S.S.

Planul producției globale a Uniunii Sovietice pe primul semestru al acestui an a fost depășit cu 5% peste prevederi. În comparație cu primul semestru al anului trecut, producția globală a U.R.S.S. a crescut cu 12%. Pe ramuri industriale, creșterea producției în primul semestru al acestui an în comparație cu aceeași perioadă a anului trecut, a fost următoarea :

Industria combustibililor și energetică	9 % ;
Siderurgia și industria metalelor colorate	9 % ;
Industria constructoare de mașini și prelucrarea metalelor	15 % ;
Industria chimică și a cauciucului	11 % ;
Industria materialelor de construcție	25 % ;
Industria forestieră și a hîrtiei	9 % ;
Industria ușoară	7 % ;
Industria alimentară	13 % .

Producția principalelor produse industriale în primul semestru al anului 1959 a fost următoarea :

		% față de semestrul I 1958
Țiței, milioane t	61,7	114
Gaze naturale, miliarde m^3	17,5	125
Îngrășăminte chimice, milioane t	6,3	102
Acid sulfuric, milioane t	2,5	105
Fibre artificiale și sintetice, t	89 000	102
Utilaj chimic, milioane ruble	684	133
Utilaj petrolifer, unități	39,3	111
Hîrtie, mii t	1 149	105
Ciment, milioane t	18,6	117
Fontă, milioane t	21	109
Oțel, milioane t	29,3	109
Laminate, milioane t	23,1	108
Țevi de oțel, milioane t	2,5	116
Cocs, milioane t	26,3	105
Minereu de fier, milioane t	46,3	107
Cărbune, milioane t	252	103

În Plenara C.C. al P.C.U.S. din 24 iunie tovarășul Viktor Fiodorov, președintele comitetului de stat pentru chimie, de pe lîngă Consiliul de Miniștri al U.R.S.S., a prezentat un raport în legătură cu îndeplinirea Hotărîrii Plenarei din 7 mai 1958 a C.C. al P.C.U.S. cu privire la accelerarea dezvoltării industriei chimice și îndeosebi a industriei de materiale sintetice.

În raport se arată că datorită măsurilor luate, în anul acesta producția va spori în industria de sinteză organică. În primele cinci luni ale anului 1959, față de aceeași perioadă a anului 1958, producția de detergenți a crescut cu 96%, cea de acizi grași sintetici cu 55%, cea de alcool etilic de sinteză cu 64%, iar cea de mase plastice și rășini sintetice cu 12%.

Numeroase uzine și combinate chimice, urmînd directivele Congresului al XXI-lea cu privire la folosirea la maximum a tuturor posibilităților pentru sporirea producției, au luat cu succes o serie de măsuri privind reconstrucția instalațiilor existente prin înlocuirea procedeelor și utilajelor învechite cu altele moderne de mare productivitate. Printre uzinele în care aceste lucrări s-au desfășurat cu

rezultate foarte bune se află Combinatul chimic din Stalinogorsk, Combinatul chimic din Lisiciansk și fabrica de etanol de sinteză din Ufa.

În continuare, raportul se referă la măsurile tehnico-organizatorice ce trebuie luate pentru realizarea noilor unități ale industriei chimice în cursul septenalului, în condiții optime.

*

Academicianul Alexandr Nesmianov, președintele Academiei de Științe a U.R.S.S. a declarat, cu prilejul discuțiilor ce s-au purtat la Plenara C.C. al P.C.U.S. din iunie 1958, că prin introducerea automatizării și telemecanizării în industria petrolului, se vor realiza în cursul septenalului economii de cel puțin un miliard de ruble.

*

În sudul Ucrainei s-a terminat construcția importantei conducte de gaz Dniepropetrovsk-Krivoirog. Această conductă va alimenta cu gaze naturale bazinul Krivoirog. Gazele provenind din estul Ucrainei, de la zăcămintele din Hebelinka, vor alimenta în afara regiunii menționate și alte regiuni, ca republica Moldovenească, pentru care se află în curs de construcție o conductă lungă de 800 km, Hebelinka-Kișinev, precum și regiunile Briansk, Kursk, Orel și altele. Lungimea totală a conductelor ce vor fi montate în cursul septenalului va depăși 26 000 km.

*

În cursul septenalului extracția de gaze naturale a Ucrainei va spori de 3,4 ori, iar cea de petrol de 5 ori. Producția de fibre artificiale va spori de 9 ori. De asemenea, indici importanți de creștere se prevăd pentru producția de mase plastice și rășini sintetice.

*

Cu prilejul conferinței naționale asupra problemei polimerilor înalți, care a avut loc anul acesta la Taşchent în Uzbechistan, oamenii de știință sovietici au comunicat faptul că au reușit să verifice experimental structura amorfă a celulozei. Aceasta a fost dovedită cu ajutorul analizelor cu raze X, precum și prin cercetările efectuate privind reacțiile diverselor preparate celulozice lichide în condiții variate de temperatură.

Această descoperire are o foarte mare importanță practică, deoarece prin adiția anumitor compuși cu azot, s-au obținut fibre foarte ieftine cu proprietăți foarte asemănătoare lînii. Academicianul M. Uşmanov, membru al Academie de Științe din Uzbechistan, a expus rezultatele cercetărilor efectuate asupra firelor de bumbac care, prin tratamente chimice, capătă proprietăți cu nimic inferioare fibrelor Nylon, în ceea ce privește rezistența la căldură și la acizi. Toate aceste realizări au fost posibile numai datorită faptului că celuloza este amorfă. Academicianul M. Uşmanov a subliniat faptul că prin iradiere cu izotopi radioactivi în anumite condiții determinate, celuloza se poate combina cu o gamă foarte variată de produse chimice, cu proprietăți noi și cu utilizări din cele mai interesante.

*

În Uzbechistan se construiesc două uzine moderne pentru fabricarea îngrășămintelor azotoase, pornind de la gaze naturale. Prima care va intra în funcțiune în anul 1962 se construiește la Fergana, iar a doua care va intra în funcțiune în anul 1963, se construiește la Navoi, unde se vor fabrica, de asemenea, materiile prime necesare obținerii unei fibre sintetice asemănătoare lînii.

*

Oamenii de știință sovietici au constatat că prin iradierea coconilor de mătase naturală cu o sursă de Co-60, rezistența la rupere, umiditate și umflare a firelor obținute este mult superioară față de cele neiradiate. Coconii iradiați se conservă mai mult timp fără să se altereze, iar la prelucrarea mătăsii obținute procentul de pierderi datorită rupturilor a fost mult redus.

Procedeul de iradiere este aplicat în U.R.S.S. într-o instalație industrială ce produce 10 t/zi mătase naturală.

* * *

Importante progrese în tehnologia fabricării acidului azotic

Creșterea continuă a consumului de acid azotic pentru fabricarea îngrășămintelor azotoase a determinat în ultimul timp efectuarea de numeroase cercetări în vederea ameliorării actualelor procedee, atît din punct de vedere al randamentelor obținute, cît și din punct de vedere al investițiilor necesare noilor unități.

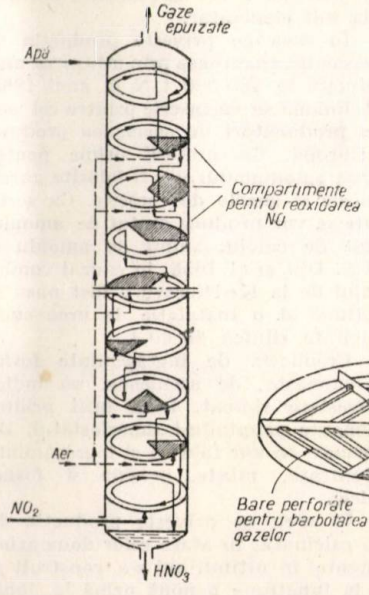


Fig. 1.

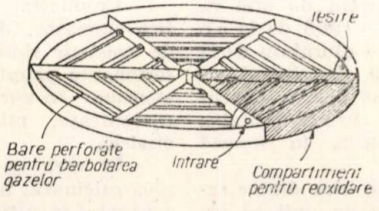


Fig. 2.

În acest sens, trebuie menționat un nou procedeu a cărui economicitate deosebită se datorește în principal unei coloane originale de absorbție și oxidare a oxizilor de azot, care a permis obținerea directă a unui acid de 70% concentrație față de instalațiile uzuale care produc acizi de 56—58% și cu un randament de 98%, față de 94—95% cît este randamentul instalațiilor existente.

Procedeul menționat utilizează două presiuni diferite în instalații:

— presiunea atmosferică pentru oxidarea catalitică a amoniacului;

— presiunea de 3 at pentru absorbție și oxidare, alegerea acestei presiuni de lucru fiind făcută îmbinînd economicitatea absorbției sub presiune cu bunele randamente de oxidare la presiune joasă.

După ce amoniacul este supus oxidării în condițiile uzuale, gazele rezultate sînt răcite și comprimate cu ajutorul unui compresor centrifugal, pentru a fi apoi trimise la coloana de absorbție-oxidare, unde intră pe la partea inferioară a acesteia.

În contact cu apa, bioxidul de azot introdus formează acid azotic și oxid de azot, care trebuie reoxidat la bioxid de azot înainte de a fi absorbit. În instalațiile existente pînă acum această reoxidare avea loc în fază gazoasă cu ajutorul aerului, injectat în spațiul de vapori de deasupra lichidului. Această reacție este relativ lentă, iar volumul vaporilor determină un volum corespunzător al instalațiilor de absorbție.

Originalitatea noului procedeu constă în faptul că s-a observat că această reacție de oxidare a oxidului de azot la bioxid de azot poate avea loc instantaneu, în cazul în care oxidul de azot în amestec cu aerul barbotează printr-o soluție de acid azotic care este în echilibru cu gaze bogate în oxid de azot.

Pornind de la această observație, s-a construit o coloană de absorbție pentru bioxidul de azot, în care are loc și oxidarea oxidului de azot, suprimîndu-se astfel instalația suplimentară de oxidare.

Coloana propriu-zisă care constituie de altfel utilajul cheie al întregului procedeu (fig. 1) este confecționată din 16 talere, fiecare taler fiind împărțit în șase compartimente radiale (fig. 2) cu ajutorul unor separatoare. Unul din compartimente (cel haşurat) este limitat de separatoare etanșe, în timp ce celelalte compartimente sînt despărțite de niște praguri crestate, care au rolul de a amesteca lichidul în timp ce acesta curge circular dintr-un compartiment într-altul, în interiorul talerului.

În interiorul fiecărui compartiment sînt montate cîte trei bare perforate pentru barbotarea gazelor ce pătrund de jos în sus în masa de lichid a fiecărui compartiment. Compartimentul izolat prin separatoarele etanșe (cel haşurat) funcționează ca zonă de oxidare. În

acest compartiment, acidul azotic care este în echilibru cu curentul de gaze $NO-NO_2$, ce vine de la talerul inferior, este staționar.

Aerul este introdus împreună cu amestecul de gaze $NO-NO_2$ prin barele perforate pentru barbotarea gazelor.

Dedesubtul fiecărui taler se află montat un circuit de solă, care răcește continuu acidul, preluînd de la acesta căldura de reacție degajată în timpul oxidării.

Numărul compartimentelor de oxidare pe un taler depinde de poziția acestuia în coloană. Astfel, într-o coloană cu 16 talere, numerotîndu-le de jos în sus, primul taler este un taler de absorbție fără compartiment de oxidare, talerele 2—7 au fiecare cîte un singur compartiment de oxidare care este deplasat cu cîte 60° de la un taler la celălalt. Talerele 8—14 au cîte două compartimente de oxidare, deplasate, de asemenea, de la un taler la altul cu 60° așa cum, de altfel, rezultă și din fig. 1 ; acestea au rolul unei duble reoxidări. Talerul 15 care completează procesul de dublă reoxidare, epuizînd complet gazele în oxid de azot, are un singur compartiment pentru oxidare, iar talerul 16, care este ultimul, este un taler de absorbție.

Din coloană, pe la partea inferioară se obține un acid azotic concentrat de 70%, concentrație optimă pentru fabricarea îngrășămintelor azotoase. Pentru obținerea unui acid de 98—99% este, de asemenea, mai economic a se porni de la un acid inițial mai concentrat, deoarece se scurtează și totodată se ieftinește procesul de evaporare. Acestea sînt avantajele care au determinat ca acest procedeu să fie considerat ca una din cele mai moderne și mai economice metode pentru fabricarea acidului azotic

Perspectivele industriei chimice poloneze

Planul de dezvoltare al industrie poloneze în perioada 1960—1965 prevede o puternică creștere a producției în toate ramurile industriei, o importantă creștere a productivității muncii și o ridicare continuă a nivelului de trai al populației. Pentru asigurarea acestei dezvoltări, bazele energetice ale R.P. Polone vor crește după cum urmează : producția de huilă va crește de la 95 milioane t în anul 1958, la 111,5 milioane t în anul 1965, cea de cărbuni bruni de la 7,4 la 27 milioane t, iar cea de energie electrică de la 24 la 41,5 miliarde kWh în aceeași perioadă. Producția de oțel va crește în perioada 1958—1965 de la 5,6 la 8,8 milioane t, cea de aluminiu de la 22 442 la 70 000 t, cea de zinc de la 162 615 la 200 000 t, iar cea de ciment de la 5 la 10 milioane t. Productivitatea muncii va crește cu 40% în această perioadă.

Industria chimică este una dintre ramurile care va cunoaște în anii ce urmează indicii cei mai mari de creștere. Pe ansamblul industriei chimice, producția acesteia se va dubla în perioada 1961—1965. În paralel cu creșterea cantitativă a producției se vor lărgi și bazele actuale de materii prime naturale, în special în industria de sinteză organică, în sensul că țițeiul și gazele naturale vor ocupa o pondere din ce în ce mai mare în industria chimică poloneză. Astfel, în timp ce în prezent producția de amoniac pe gaze naturale este de circa 150 t/zi, în anul 1965 aceasta va crește la 840 t/zi. Pentru dezvoltarea industriei petrochimice, se construiește — cu ajutorul Uniunii Sovietice — o rafinărie modernă la Plock, care va intra în producție în anul 1965, cu o capacitate de prelucrare de 2 milioane t/an, urmînd ca pînă în 1975, capacitatea de prelucrare a acesteia să crească pînă la 8 milioane t/an. Cu acest prilej, la Plock se vor pune bazele unui puternic centru petrochimic, în care se vor valorifica complex gazele de rafinărie, precum și alte produse petrolifere, pe linia de mase plastice, fibre sintetice și alte produse ale industriei chimice organice de bază. Materia primă necesară va fi asigurată tot de U.R.S.S. printr-o conductă ce va alimenta atît R.P. Polonă, cît și R.D. Germană, R.P. Ungară și R. Cehoslovacă.

Dinamica de dezvoltare a industriei chimice poloneze prezintă următoarele aspecte :

— Producția de acid sulfuric se va dubla pînă în anul 1965, pe baza noilor zăcăminte de sulf nativ, ale căror rezerve ating 95 milioane t, depășind astfel pe cele ale S.U.A. Pentru valorificarea acestora, în colaborare cu R. Cehoslovacă se construiește la Piaseczno un combinat de sulf elementar, a cărui capacitate de producție inițială va atinge 600 000 t/an.

Chiar la sfîrșitul acestui an, va intra în funcțiune la Torun o uzină de acid sulfuric și superfosfat care va folosi ca materie primă sulful elementar, iar în curînd se va termina construcția unei a doua uzine de acid sulfuric pe sulf, la Tarnobrzeg. Pînă în anul 1965, din cele 1 150 000 t de acid sulfuric planificate, 500 000 t vor fi realizate pornind de la sulf elementar.

— În ceea ce privește producția de îngrășăminte azotoase prin atingerea unei producții de 480 000 t N în anul 1965, R.P. Polonă se va înscrie printre cei mai mari producători de asemenea produse, în Europa. Ca materii prime pentru sinteza amoniacului vor fi folosite gazele naturale și gazele de cocserie. Ca sortimente se vor produce azotat de amoniu, azotat de calciu, sulfat de amoniu și K.A.S. Din anul 1958, în cadrul combinatului de la Kedzierzyn a fost pusă în funcțiune și o instalație de uree cu o capacitate zilnică de 60 t.

— Producția de îngrășăminte fosfatice cunoaște, de asemenea, un indice de creștere ridicat, locul întîi printre sortimente ocupîndu-l superfosfatul. De asemenea, se vor fabrica și îngrășăminte concentrate, mixte, precum și fosfat dicalcic.

— În ceea ce privește producția de sodă calcinată, în afara celor două uzine existente în ultimii ani s-a construit și pus în funcțiune o nouă uzină la Janikowo, a cărei producție va spori de la 500 t la 700 t lunar.

— Producția de mase plastice va spori pe ansamblu aproape de șapte ori în 1965, în comparație cu anul 1958. Dintre sortimente, clorura de polivinil ocupă locul întîi, marcînd o creștere a producției de 11 ori în această perioadă.

Producția de ureoplaste va crește de șapte ori, în timp ce cea de fenoplaste va crește numai de două ori. Cea de polietilenă și polistiren va spori considerabil, datorită multiplelor utilizări pe care cei doi polimeri le prezintă în ultimii ani. Din întreaga producție actuală de mase plastice, 88% este folosită în scopuri industriale, și 12% pentru producerea de bunuri de larg consum ; în perspectivă, cu toată creșterea cantitativă a producției, procentul de mase plastice destinat fabricației de bunuri de larg consum va spori la 25%.

Pentru clorura de polivinil, a cărei producție a marcat creșteri importante în ultimii ani, prețul de cost a scăzut cu 14% în anul acesta, în comparație cu anul 1958, urmînd ca în viitor, prin extinderea actualelor baze de materii prime de la carbid, la etilena de la rafinărie de la Plock, prețul de cost să fie redus în măsură și mai mare.

Pentru polistiren, în afară de uzina de la Oswiecim se mai construiește o a doua unitate cu o capacitate de producție de 4 000 t/an.

La Gliwice, uzina de ureoplaste își dezvoltă capacitatea actuală de producție, extinzînd-o și asupra rășinilor melaminice. Pentru acestea, melamina importată pînă în anul acesta a început să fie înlocuită cu cea produsă de noua instalație construită în cadrul combinatului de azot de la Kedzierzyn, a cărei capacitate de producție este de 300 t/an. Aceasta va spori la 600 t/an în anul 1960, urmînd ca în anul 1965, producția de melamină să atingă 6 500 t/an.

— Din luna noiembrie 1958, R.P. Polonă se înscrie printre țările producătoare de cauciuc sintetic, prin intrarea în producție, cu ajutorul Uniunii Sovietice, a unui combinat la Oswiecim, a cărui capacitate de producție inițială este de 12 000 t/an ; aceasta va spori la 20 000 t/an în anul 1960, urmînd a atinge în anii ce urmează capacitatea finală de 36 000 t/an. Pentru atingerea în anul 1965 a unei producții de 45 000 t, s-a prevăzut construirea unei noi uzine, care va folosi ca materie primă în locul acetilenei din carbid, metanul ca bază pentru acetilenă, prin oxidarea parțială sau butadiena din butan.

— Pentru producția de fibre artificiale, în afara măririi și reconstruirii uzinelor existente, distruse în mare măsură de război, se va construi la Brzez un nou combinat care va avea o capacitate de producție de 36 000t/an celofibră și 8 700 t/an fibre reyon.

— În ceea ce privește producția de fibre sintetice, în afară de caprolactamă, se preconizează construirea unei unități pentru fabricarea de fibre poliacrilice.

Prin rezolvarea acestor obiective, industria chimică poloneză va ocupa în anii ce urmează un loc din ce în ce mai important în economia națională a R.P. Polonă, urmînd astfel să sprijine agricultura, industria, precum și producția bunurilor de larg consum, într-un ritm foarte accelerat.

A. I. ŞAPIRO : **TEHNOLOGIA REPARĂRII UTILAJULUI DIN UZINELE CHIMICE.** Goshimizdat. Leningrad 1958, 360 pagini.

Cartea lui A.I. Şapiro este prima lucrare sistematică consacrată problemelor legate de tehnologia reparării maşinilor şi aparatelor din industria chimică ; ea se adresează în primul rînd inginerilor şi maiştrilor din serviciile de întreţinere a utilajului (serviciile mecanicului-şef) ale uzinelor chimice, dar poate fi utilă unui cerc mult mai larg de cititori.

Atît în tratarea problemelor generale de reparare a utilajelor, cît şi în descrierea tehnologiei de reparare, autorul se referă la maşini şi aparate care sînt utilizate nu numai în industria chimică, ci şi în industria metalurgică, alimentară, farmaceutică, a hîrtiei şi a celulozei. Metodele de recondiţionare a utilajelor sînt expuse în strînsă legătură cu cauzele deteriorării lor, lucrarea conţinînd indicaţii precise şi utile şi pentru inginerii şi tehnicienii proiectanţi şi constructori ai utilajelor respective.

Lucrarea este scrisă la un nivel superior. Descrierea deteriorării utilajelor precum şi a metodelor de recondiţionare a lor se bazează pe analiza fenomenelor ce se petrec în structura materialelor respective de construcţie a utilajelor. Caracterul ştiinţific al tratării problemelor este exprimat şi prin formularea lor matematică, fără însă nici o tendinţă de a teoretiza în mod inutil. În paralel, lucrarea conţinînd un bogat material de date concrete privitor la tehnologia reparării diferitelor utilaje, bazat pe experienţa practică a multor uzine din Uniunea Sovietică, poate fi întrebuinţată şi de către personalul tehnic mediu. Datorită felului sistematic al expunerii problemelor, precum şi a unei exprimări clare, logice şi precise, cartea poate servi şi ca manual pentru studenţii de specialitate.

Utilajele pe care le tratează lucrarea sînt de o largă răspîndire în industria chimică din ţara noastră. În ceea ce priveşte mijloacele practice pentru repararea utilajelor, lucrarea recomandă în cele mai multe cazuri, metode şi dispozitive simple, existente în toate atelierele mecanice ale uzinelor noastre. Nou în această lucrare este modul de organizare raţională şi de folosire sistematică a acestor dispozitive, în vederea realizării reparaţiilor în timpul cel mai scurt şi cu cheltuieli minime. În afară de acestea, în lucrare sînt descrise detaliat şi unele metode noi, prin care se pot realiza reparaţii de calitate şi care, nefiind încă folosite în industria noastră, pot fi adaptate cu uşurinţă, datorită simplicităţii dispozitivelor pe care le comportă.

Cartea este împărţită în două părţi distincte : prima, în care sînt tratate problemele generale legate de organizarea şi tehnologia reparării utilajului, şi a doua, consacrată problemelor speciale ale reparării maşinilor şi aparatelor chimice.

În prima parte a lucrării, după ce sînt explicate principiile organizării profilactice planificate, sînt indicate date practice pentru organizarea atelierelor de reparare din cadrul uzinelor chimice. Apoi sînt expuse pe scurt cauzele deteriorării sau distrugerii pieselor, în mod special datorită uzurii. Într-un capitol următor, sînt descrise metodele de recondiţionare a pieselor deteriorate, dîndu-se detalii practice concrete, cu schiţe explicative pentru metalizare, încărcare cu sudură, acoperire prin metode electrochimice, recondiţionare prin intermediul sudurii, sau cu ajutorul unor piese suplimentare.

Partea a doua a lucrării cuprinde indicaţii speciale pentru repararea utilajelor celor mai frecvente din industria chimică. Astfel, se fac recomandări speciale pentru repararea diferitelor tipuri de compresoare, pompe, ventilatoare, suflante, filtre, mori, uscătoare, cuptoare rotative, concasoare cu fălci şi cu impact.

Un capitol special este consacrat maşinilor utilizate pentru prelucrarea maselor plastice, ca : prese hidraulice, valţuri, calandre, maşini de extrudere, dîndu-se indicaţii concrete asupra modului în care trebuie efectuate reparaţiile. Un alt capitol se ocupă de repararea aparaturii chimice larg răspîndite în toate ramurile industriei chimice, ca : rezervoare, reactoare cu manta sau cu serpentine de încălzire, dispozitive de amestecare, schimbătoare de căldură de diferite tipuri. Şi aici se dau indicaţii preţioase legate de montarea şi demontarea aparaturii, de metodele de determinare a fisurilor, de recondiţionarea cu ajutorul sudurii a acestor fisuri etc.

În concluzie, lucrarea constituie un preţios îndrumător în întreţinerea şi repararea utilajelor din industria chimică, datorită marelui număr de recomandări şi indicaţii concrete, rezultate dintr-o experienţă largă a uzinelor chimice din U.R.S.S. Ea constituie din acest punct de vedere un bun sfătuitor şi pentru proiectanţi, care pot astfel folosi soluţii tehnice experimentate, privind unele detalii foarte importante pentru o bună şi cît mai îndelungată funcţionare a utilajelor cheie din industria chimică. Pentru completare, cartea conţine peste 110 titluri bibliografice, sistematizate pe capitolele respective.

În întreaga lucrare, se subliniază tendinţa accentuată pentru a realiza reparaţii cît mai economice, atît din punct de vedere al costului lor, cît şi din punct de vedere al asigurării funcţionării utilajelor cu cît mai puţine întreruperi.

Ing. **A. Barşai**

L. ESAYAN şi M. ESAYAN : **FLUIDIZAREA.** Editura Tehnică, 354 pagini, nivel superior, broşat, 14,70 lei.

Fluidizarea reprezintă un procedeu modern aplicat în diferite operaţii din tehnica industrială, ca ardere (prăjire), uscare, reacţii chimice catalitice şi necatalitice, procedeu prin care se pot micşora cheltuielile de investiţii şi gabaritele instalaţiilor. Produsele obţinute prin fluidizare sînt mai ieftine, de calitate superioară, iar randamentele de fabricaţie sînt simţitor mărite.

Cartea cuprinde o parte teoretică pentru introducerea cititorilor în tehnica fluidizării şi o parte amplă în care sînt tratate aplicaţiile mai importante ale fluidizării.

În partea teoretică se dă un studiu hidrodinamic al fluidizării, al transportului de căldură şi de materie în starea de fluidizare. În partea de aplicaţii ale fluidizării în tehnică se tratează tipurile de reactoare de fluidizare, se expun criteriile de aplicare ale fluidizării, cu exemple practice de diferite procese tehnologice din industria chimică, petrolieră, a materialelor de construcţie ş.a. De asemenea, se tratează calculul tehnologic al instalaţiilor de fluidizare.

Lucrarea interesează în primul rînd pe chimiştii şi inginerii chimişti, pe cercetători şi proiectanţi. De asemenea, poate fi consultată de studenţi pentru documentare şi întocmirea proiectelor de diplomă.

H. FÜRST — **CHIMIA ŞI PROTECTIA PLANTELOR** (Chemie und Pflanzenschutz ed. 2, W.E.B. Dresda 1959.

De curînd a apărut ediţia a doua a profesorului H. Fürst asupra antidăunătorilor, completată faţă de prima ediţie din 1952 cu ultimile realizări în acest domeniu şi cu capitole noi privind acaricidele şi principalele tipuri de aparate de împrăştiere a antidăunătorilor (cap. XI).

La sfîrşitul cărţii o anexă reaminteşte legislaţia din R.D.G. privind protecţia plantelor. Este redată legea din 25 noiembrie 1953 privind protecţia culturilor (pag. 157—159) şi legea privind substanţele toxice din 6 septembrie 1950, cum şi regulamentul legii respective (pag. 160—165).

După ce face o scurtă introducere, arătînd rolul antidăunătorilor în ridicarea productivităţii în agricultură alături de îngrăşăminte, H. Fürst face cîteva consideraţii economice asupra importanţei folosirii antidăunătorilor.

Pe scară mondială, se apreciază că 20% din producţia de 200 miliarde mărci cad pradă dăunătorilor. După altă evaluare, se pierd anual circa 118 milioane t cereale în valoare de 47 miliarde mărci, suficiente ca să asigure hrana a 350 milioane oameni. La cartofi se pierd circa 40 milioane t suficiente să hrănească 120 milioane oameni.

Se socoteşte, în medie, o pierdere de 20% la cereale, 30% la cartofi, 40% la vii şi 30% la fructe (pag. 12) din producţie, datorită dăunătorilor. Un tabel ne arată pagubele repartizate pe diverse culturi în Germania.

H. Fürst se ocupă apoi de organizarea protecţiei plantelor şi insistă în mod deosebit asupra importanţei cercetărilor

în acest domeniu şi a producţiei de antidăunători de către industria chimică, precum şi corelaţia cu dezvoltarea generală a industriei chimice. Tabela de la pag. 19 care dă cantităţile consumate în S.U.A. în 1951 în acest scop este sugestiv: 26 000 t DDT, 29 000 t hexacloran, 20 000 t toxafen, 10 000 t ierbicidele: 2.4.D şi 2.4.5.T., 47 000 t arseniaţi de plumb şi de calciu şi între 1 100 şi 3 200 t clordan, Aldrin, Paration, diclorbenzen, pentaclorfenol, 21 700 t CCl_4, 180 000 t sulf, 4 500 t ditiocarbamaţi etc.

Capitolul al II-lea se ocupă cu bazele protecţiei plantelor contra dăunătorilor. După ce enumără principalele boli ale culturilor datorită sporilor, bacteriilor şi virusurilor, H. Fürst dă în tabela 3 principalii dăunători (col. 1), caracteristicele principale, modul de acţionare şi identificarea activităţii lor dăunătoare (col. II), precum şi mijlocul de combatere (col. 3) pag. 23—25.

În altă tabelă (4) prezintă principalele boli, felul de manifestare şi mijloacele de combatere (pag. 25—26).

Tabela 5 prezintă principalele rozătoare, stricăciunile provocate şi modul de combatere, apoi enumără posibilităţile de combatere a dăunătorilor în agricultură prin culturi mari, prin selecţionarea unor soiuri mai rezistente la atacul dăunătorilor, prin folosirea unor metode biologice sau fizice şi mecanice şi în sfîrşit prin folosirea de produşi chimici de combatere a dăunătorilor (pag. 27). Împrăştierea produşilor chimici se face prin stropire, împroşcare, formare de ceaţă sau de fum, impregnare, aplicare de straturi sau afumare, precizîndu-se şi epocile cele mai indicate tratamentelor.

Capitolul al III-lea este destinat insecticidelor şi acaricidelor. După ce face deosebire între substanţa activă de bază şi materialul de suport, Fürst defineşte clasele de insecticide sistemice, insecticidele de contact şi cele de intoxicare prin digestie. Apoi face un scurt istoric al dezvoltării insecticidelor şi descrie principalele insecticide cu arsen (arseniatul de calciu şi cel de plumb), uleiurile minerale şi gudroanele, dinitroortocrezolul, nicotina, 1,3,6,8-tetranitrocarbazolul (Nirosan), extractul de Quassia, tiodifenilamina (fenotiazina), rotenona (din Derris), alfa-piperidil-betapiridina (anabasina), veratrina, compuşii de fluor etc.

Descrie apoi insecticidele sintetice moderne. Diclordifenil tricloretanul (DDT, Gesarol Neocid). Difluor-difeniltriclor etan (DFDT, Gix), Dimetoxi-difenil-tricloretan (Metoxiclor), Clormetil- para-clor-fenil-sulfona (C.C.S. sau Lauseto), Hexaclorciclohexan (HCH, Gamexan, BHC), Lindan, (izomerul gama al HCH), 1,2,4-triclor-3,5-dinitrobenzen (Olpisan, Brassisan), tetraclor-parabenzochinona (Cloranil, Spergon), Octaclor-endometilen-tetrahidrohindrindenul (Clordanul, Velsicol 1068, Octaclor, OET), şi heptaclorul, hexaclor-hexahidro (endo-exo) dimetano-naftalina (aldrinul) şi forma epoxi:

Dieldrinul precum şi formele izomere: isodrin şi endrin.

H. Fürst descrie toxafenul (camfen clorurat) şi preparatul sovietic SK9- (terpenă clorurată) şi strobanul (amestec de camfen şi pinen clorurat). De asemenea, tiodanul (hexaclor-biciclohepten-bis-oximetilen-sulfit), Bulan (1,1, bis(*p*-clorfenil) 2-nitrobutan, şi Prolan, produsul similar provenit de la propan încheie seria produselor insecticide clorurate.

Sînt descrise în continuare insecticidele cu fosfor şi anume esterii acidului fosforic (TEPP, HETP şi Bladan), esterii acidului tiofosforic (Paration, E 605, Mintacol, Tiofosul, Wofatox, Pox, E 838 sau Potasan, Malation, Diazinon, Gusation, Sistox, Pestox, Resistox, Demeton etc, din care o parte sînt insecticide sistemice.

Acaricidele sînt reprezentate prin Systox şi Metaxistox. Fencapton (Dietil-S- diclorfenil- mercapto-metil-ditiofosfat) Ovotran (esterul *p*-clor-fenil- *p*-clorbenzensulfonic), Aramit, Sulfanona, Dimit clorbenzilat, Karatan, Neotran, Azobenzol, Tedion etc .

Mai departe H. Fürst formulează direcţiile de cercetare şi dezvoltare viitoare a industriei de insecticide (pag. 88—89) din care desprindem: găsirea unor mijloace de combatere ieftine, colaborare între biologi şi chimişti pentru găsirea substanţelor active care să scadă concentraţiile insecticidelor determinîndu-se pragul minim al acestor concentraţii eficace; găsirea unor substanţe şi procedee de administrare, care să ducă la distrugerea totală a dăunătorilor: găsirea unor insecticide universale care însă să nu vatăme albinele, viespele şi altor insecte folositoare ca şi problema descoperirii unor insecticide active, avînd însă o toxicitate redusă pentru om şi animalele domestice, cum este de pildă esterul metilic al acidului tricloroxietilfosfonic (Dipterex), preparat din cloral şi fosfit dimetilic.

H. Fürst propune utilizarea mai mare a insecticidelor sistemice şi găsirea amestecurilor de insecticide cu efect sinergetic, mai ales contra insectelor devenite rezistente la insecticidele clasice. În fine, autorul cere ca aplicarea insecticidelor în agricultură să fie cît mai simplă „pentru că ţăranul nu este nici chimist, nici biolog".

Capitolul al IV-lea se ocupă de mijloacele de combatere a dăunătorilor din sol (nematode, paraziţi, ciuperci etc.): formaldehidă, săruri de mercur, cistogon (dimetilditiocarbamat de metil), Vapam, diclorpropan, cloropicrină, etc.

Capitolul al V-lea se ocupă de fungicide, după ce arată principalele boli ale cerealelor (pag. 96—97), enumărînd o serie de săruri organomercurice (pag. 98—101) şi clorderivaţi şi nitroclor derivaţi (pag. 102), compuşi de cupru (103—105), polisulfuri diverse etc. Mai interesanţi sînt compuşii de sinteză fără metale, (Tiuram, Terbam, Nabam, Ortocid, Captan, Spergon) şi o serie de antibiotice pag. 107—114.

Capitolul al VI-lea se ocupă de ierbicide, împărţindu-le în selective (DNOC, 2,4-D, 2.4.5-T, tetraclorbenzen, Dalapon etc.) şi totale (clorati alcalini, tricloracetat de sodiu etc.)

Capitolul al VII-lea se ocupă de substanţele folosite pentru gazarea silozurilor şi a altor încăperi de depozitare şi transport ca acidul cianhidric (zyklon), ca atare sau sub forma $Ca(CN)_2$, SO_2, oxid de etilenă, formiat de metil (Areginal), dicloretanul, etc. O schemă (pag. 122) arată sistemul de gazare continuă cu recirculare a unui siloz.

Capitolul al VIII-lea enumără insecticidele de uz casnic, pentru pulverizat (soluţie de DDT, lindan, piretru, diazinonă), emulsii apoase (DDT, HCH, diazinon), ceaţă (lindan, piretru, aletrină toate în soluţie), sau fumigare cu tablete sau hîrtie îmbibată cu HCH, precum şi procedeele de dezinsectizare totală prin gazare cu acid cianhidric, oxid de etilenă etc.

Capitolul al IX-lea se ocupă de rodenticide, după ce în introducerea cărţii s-a arătat că fiecare şobolan consumă 7,5 kg grăunţe anual şi pagubele imense făcute. După ce reaminteşte ceapa de mare, înşiră otrăvurile anorganice (fosfura de zinc, săruri de taliu, fosfor) şi pe cele organice ANTU, Murtan, Castrix (2-clor-4-dimetilamino-6-metilpirimidin), fluoracetaţi, compuşi cumarinici, etc.

Capitolul al X-lea se ocupă de substanţe auxiliare preparării produselor finite, atît în ceea ce priveşte suportul anorganic pentru pulberi cît şi emulgatori, înmuianţi, fixatori, solvenţi, antioxidanţi, activatori, coloranţi etc.

Capitolul al XI-lea descrie o serie de aparate de prăfuit şi stropit de mînă şi mecanice, redate în 18 fotoreproduceri care fac înţelegerea funcţionării şi manipulării lor mai uşor accesibilă.

Lucrarea este completată cu două tabele ale denumirilor comune ale substanţelor active omologate de ISO pe care le-am reprodus mai jos, precum şi cu o largă bibliografie (pag. 170—174) şi o tablă alfabetică de materii, care uşurează consultarea.

Pentru fiecare insecticid este dată formula chimică; dîndu-se şi lămuriri scurte asupra procedeelor de sinteză, pentru principalele produse amintindu-se principalele însuşiri fizico-chimice.

Cartea constituie un excelent îndreptar, atît pentru chimişti cît şi pentru agronomi şi biologi, în lupta contra dăunătorilor agricoli.

*

Organizaţia internaţională de standardizare „ISO" a hotărît, în conferinţele de la Londra din 1955 şi 1957, să adopte o serie de denumiri comune pentru substanţele active folosite contra dăunătorilor. Discuţiile nu au putut ajunge la o încheiere, în privinţa unor substanţe, ca de pildă DDT-ul. Cele două liste separate adoptate în conferinţele menţionate mai sus, luate după H. Fürst*, au fost contopite într-o singură listă, aşezată în ordine alfabetică, în care s-au subliniat în denumirile chimice, literile sau silabele din împreunarea cărora a rezultat denumirea prescurtată adoptată

ca denumire comună, valabilă pentru toate țările membre ISO din care face parte și țara noastră:

Aldrin	1, 2, 3, 4, 10, 10-**Hexaclor** 1, 4, 4*a*, 5, 8, 8*a*-**hexahidro**-exo-1, 4,-endo-5,8-**di**metilen-**naftalină** (HHDN)
Allethrin	Acid 2-**alil**-4-oxi-3-metil-2 -ciclopenten-1-on-monocarboxil-crisantemic
Amiton	*O*, *O*-Dietil -S-2-etilamino-etil-tiofosfat
ANTU	Alfa-**naftiltiouree**
BHC	vezi HCH
Captan	*N*- triclormetil-tio-tetrahidroftalimida
Clorbenzilat	*p*, *p*-**Diclorbenzilat** de etil
Clordan	2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-octa**clor**-4,7-endometilen-3*a*,4, 7, 7*a*-tetrahidro-hidrinden (**indan**)
Clorfenson	*p*-**clorfenil** *p*- clorbenzen sulfonat
Clorpropham	*m*- **clor**-fenil carbamat de **isopropil**
Coumachlor	3 (alfa-**clorfenil** beta-acetil etil)-4-oxi-**cumarina**
Demeton *O*	*O*, *O*-**d**'etil-*O*,2-etil-**mercapto**-etil-**tio**-fosfat (systox)
Demeton-*O*-metil	*O*,*O*-dimetil -*O*- etil mercaptoetiltiofosfat (metasystox)
Demeton-*S*	*O*, *O*-dietil-*S* -etil-mercapto -etiltiofosfat
Demeton-*S*-*metil*	*O*, *O*-dimetil - *S*-etil-mercapto-etiltiofosfat
Diazinon	*O*, *O*-**dietil**-*O*,2-**isopropil**-4-metil-pirimidin-(6)-tiofosfat
Dichlone	2,3-**dielor**-1,4-naftochi**nona**
Dieldrin	1, 2, 3, 4, 10, 10-**hexaclor**-6,7-epoxi-1, 4, 4*a*, 5, 6, 7, 8, 8*a*-**octahidro** 1,4-endo-5,8-exo-dimetilen-naftalina (HEOD)
Dimefox	Bis-(**dimetil**amino)-**fluorfosfinoxid**
Dinoprop	**Dinitro**-**isopropil**-fenol
Dinosam	2,4-**Dinitro**-6-**sec**-**amil**-fenol
Dinoseb	2,4-**Dinitro**-6-**sec**-**butil**-fenol
DNOC	2,4-**Dinitro**-**orto**-**crezol**
2,4-D	Acid **2,4**-**diclorfenoxiacetic**
Endrin	1, 2, 3, 4, 10, 10-hexaclor-6,7-epoxi-1, 4, 4*a*, 5, 6, 7, 8, 8*a*-octahidro-1,4-endo-5,8-endo-dimetilen naftalina
Fenson	para-clor **fenil**-benzensulfonat
Ferbam	dimetilditiocarbamat de **fier**
HCH	1,2,3,4,5,6 - **Hexacloreiclohexan** (BHC, 666)
Heptachlor	1,4,5,6,7,8,8 *a*-**heptaclor**-4,7-endometilen-3*a*,4,7,7*a*-tetrahidroinden
Lindan	isomerul gamma al HCH
Malathion	*O*,*O* - dimetil - *S*-(1-2-dicarbetoxietil)-ditiofosfat
Maneb	**Etilen**-**bis**-ditiocarbamat de **mangan**
MCPA	Acid 2-metil-4-clor-fenoxiacetic
Metoxiclor	1,1-trie**lor**-22-di-para-**metoxi**feniletan
Nabam	Etilen-1, 2-**bis** ditiocarbamat disodic (de **natriu**)
Parathion	*O*,*O*-dietil-**para**-nitrofenil-**t**iofosfat
Parathion-metil	*O*,*O*-dimetil-*p*-**nitrofeniltiofosfat**
Proxan-Na	Izopropil xantat de sodiu (de **natriu**)
Schradan	Amida octametil pirofosforică
Tecnazen	1,2,4,5-**Tetraclor**-3-**nitrobenzen**
TEPP	**Tetraetilpirofosfat**
Thiram	Disulfură de **tetrametiltiuram**
2,4,5,T	Acid **2,4,5** triclorfenoxiacetic
Toxaphen	Cam**fen** clorurat (68±1% clor)
Warfarin	3-(**Alfa**-acetilbenzil)-4-oxicumarina
Zineb	**Etilen**-**bis**-ditiocarbamat de **zinc**
Ziram	Dimetilditiocarbamat de **zinc**

UN NOU ATLAS SPECTROGRAFIC PENTRU Q 24*

În Republica Democrată Germană s-a editat în 1958 de către VEB Karl Zeiss-Jena un nou atlas spectrografic, care cuprinde 14 tabele cu spectrele diferitelor elemente față de spectrul fierului, 7 tabele cuprinzînd spectrele de arc și 7 tabele pe cele de scînteie de la lungimea de undă de 4555 Å pînă la 2227 Å, obținute cu spectrograful tip Q24 și anume pentru arc: A 4555—3790; B 3800—3320; C 3320—2970; D 2980—2720: E 2720—2520; F 5230—2360 și G 2365——2230 Å iar în scînteie: 1—4560—3790; 2—3800—3310; 3—3320—2980; 4— 2980—2720; 5 — 2720—2520; 6 — 2520—2360; 7 — 2360—2230 Å. Față de vechiul atlas apărut în 1942, noul atlas a fost completat cu liniile spectrale a șase elemente din grupa pămînturilor rare: Dy, Gd, Nd, Pr, Y, Yb, ridicînd astfel numărul elementelor care se pot identifica spectral cu Q 24 la 62.

Cele 14 tabele imprimate foarte clar pe cartoane foarte rezistente, ușor de manipulat, reproduc spectrele mărite de 20 ori conținînd în total 280 linii spectrale, față de vechea ediție din 1942, care nu conține decît 197 linii, deci 83 linii în plus în ultraviolet. Principiul după care a fost elaborată prima ediție a atlasului de a reproduce numai liniile principale ale lantanidelor a fost părăsit în noua ediție, pentru a evita erorile posibile; de asemenea, s-a completat o serie de linii spectrale și la celelalte elemente.

Broșura însoțitoare a tabelelor conține o înșiruire alfabetică a elementelor cu liniile caracteristice, gradul de ionizare, intensitatea în arc și în scînteie indicînd tabela cartonată în care se găsesc aceste linii și o altă înșiruire a liniilor spectrale ale fierului, între care s-au intercalat liniile caracteristice ale celor 62 elemente (pag. 21—46) tipărite cu caractere diferite.

Pentru o mai bună orientare s-au marcat toate liniile nichelului care impurifică electrozii și care ar putea apare în spectru mascînd spectrul de referință al fierului.

Tabelele cartonate și broșura cu tablourile liniilor spectrale sînt ambalate împreună într-o cutie clasor, elegantă și ușor de mînuit.

Avînd în vedere larga răspîndire a aplicării analizei spectrografice în ultraviolet în laboratoare și uzine, precum și dotarea multora dintre ele cu spectrograful Q24, noul atlas spectrografic este binevenit și aduce un ajutor prețios în munca chimiștilor analiști.

C. Gh. MACAROVICI: **CHIMIA ANALTICA CANTITATIVA—GRAVIMETRICA**. Editura Tehnică, 312 pagini, broșat 10,80 lei.

Cartea este alcătuită în conformitate cu programul de chimie analitică (gravimetrie) pentru facultățile de chimie ale universităților și ale institutelor politehnice.

Ea cuprinde capitole fundamentale ale gravimetriei: precipitarea, prelucrarea precipitatelor, dozarea cationilor și a metalelor, dozarea metaloizilor și a anionilor, analiza minereurilor, a apelor naturale, a solului, a îngrășămintelor etc.

Cartea se adresează în special studenților facultăților de chimie, însă poate fi folosită și de chimiștii analiști din laboratoare și uzine.

K. WINNACKER, E. WEINGÄRTNER: **Tehnologia chimică generală**

(*Traducere din l. germană*). *Editura Tehnică București, 1958*, vol. I, 578 pag. 34,40 lei; vol. II, 504 pag. 30,40 lei; 1959, vol. III, 683 pag. 41,50 lei; vol. IV, 664 pag. 38 lei.

Dezvoltarea în ritm accelerat a industriei chimice la noi în țară, în cursul ultimilor ani, în vederea asigurării dezvoltării armonioase și rapide a întregii economii naționale, a impus tehnicienilor noștri din industria chimică, din institutele de cercetări și institutele de proiectări, rezolvarea într-un termen scurt a unui mare număr de probleme tehnologice, în vederea găsirii soluțiilor celor mai economice pentru tehnologiile optime condițiilor țării noastre. Acest ritm de dezvoltare nu a permis însă totdeauna tehnicienilor din industria noastră chimică parcurgerea tuturor etapelor clasice din evoluția acestei industrii. De multe ori, tehnicienii noștri cunosc foarte bine cele mai moderne procedee, dar au numai cunoștințe mai reduse despre procedeele clasice aplicate încă pe scară industrială în diferite țări cu industrie mai veche. De aceea, apariția unui tratat de tehnologie chimică care să cuprindă atît procedeele clasice, cît și cele moderne, chiar într-o formă mai restrînsă, este foarte binevenită pentru

*) Hans Fürst, Chemie und Pflanzenschutz. Dresden, 1959.
*) Q—24 — Eisenspektrum von 4 555 Å bis 2 227 Å in Bogen und Funken Iena 1958.

completarea cunoștințelor tehnicienilor noștri, atît de necesare pentru activitatea lor practică.

Editura Tehnică a socotit ca oportună, pentru început, traducerea tratatului *„Ghemische Technologie"* redactat de un numeros colectiv de specialiști, sub conducerea dr. ing. Karl Winnacker și dr. ing. Ernst Weingärtner, care a apărut în 1952, în editura Karl Hanser, München. Această lucrare cuprinde cinci volume : vol. 1 și 2 — Tehnologie anorganică, vol. III și IV — Tehnologie organică și vol. V — Metalurgie și alte diverse tehnologii chimice.

Din aceste volume s-au tradus în limba romînă volumele III și IV, considerînd că pentru momentul de față, cînd industria noastră chimică organică se dezvoltă într-un ritm impetuos, apariția în limba romînă a unei tehnologii chimice organice ar fi de primă urgență. Aceste volume cuprind un număr însemnat de date privind industria chimică organică germană, a cărei tradiție și largă dezvoltare sînt bine cunoscute. Din considerente editoriale, traducerea în limba romînă a apărut în patru volume, ceea ce reprezintă și un real avantaj pentru cititor, căruia în modul acesta i s-a dat posibilitatea să consulte lucrarea, cel puțin parțial, cu un ceas mai devreme.

Volumul I cuprinde secțiunile : Înnobilarea huilei. Înnobilarea cărbunelui și a combustibililor solizi de vîrstă geologică mai tînără. Extracția și prelucrarea țițeiului. Dizolvanții selectivi. Înnobilarea lubrifianților. Fabricarea carburanților sintetici prin hidrogenarea sub presiune. Sinteza metanolului și a uleiului de izobutil.

Volumul II cuprinde secțiunile : Lemnul ca materie primă, prelucrarea, ameliorarea, protecția și utilizare sa. Carbonizarea lemnului. Hidroliza lemnului. Celuloză și hîrtie. Combinații alifatice și produși intermediari alifatici. Fibre sintetice. Sinteza Fischer Tropsch.

Volumul III cuprinde secțiunile : Produși intermediari aromatici. Coloranți organici. Utilizarea și proprietățile coloranților sintetici. Auxiliare textile. Albirea. Substanțe explozive. Terpenii și camforul. Fabricarea filmelor, plăcilor și hîrtiei fotografice. Prelucrarea pielii.

Volumul IV cuprinde secțiunile : Mase plastice. Cauciuc. Siliconi. Lacuri. Produse alimentare. Amidonul și derivații săi. Fabricarea zahărului. Combaterea dăunătorilor prin mijloace chimice. Medicamente.

La sfîrșitul fiecărui volum este un index alfabetic.

Din înșirarea secțiunilor se poate constata că materialul a fost împărțit pe grupe mari de industrie, începînd cu industriile extractive și terminînd cu cele de sinteză. Ca o caracteristică generală se remarcă accentul care s-a pus pe descrierea largă a succesiunii operațiilor diverselor fabricații, ceea ce permite expunerea unui mare număr de detalii practice pentru tehnicienii care nu au lucrat efectiv în instalațiile descrise și face lucrarea accesibilă unui număr mare de cititori, care au anumite cunoștințe fundamentale.

Se dau o serie de cifre de consum, suficient de orientative, din care să reiasă utilitatea produsului, cît și raportul între produsul respectiv și alte produse plecînd de la aceeași materie primă. Uneori se dau și indicații cu privire la unele aspecte de protecție industrială, cînd aceasta reprezintă o problemă importantă de rezolvat.

Foarte utile sînt indicațiile date asupra aparaturii utilizate și asupra caracteristicilor principale ale proceselor tehnologice. Textul este completat cu numeroase scheme și bilanțuri de materiale, bine alese.

În lucrare s-a insistat mai mult asupra situației din industria chimică germană, în special din Republica Federală Germană, dîndu-se numerase date orientative interesante din punct de vedere tehnologic și economic.

În traducerea din limba romînă, materialul din multe secțiuni a fost completat cu date și precizări mai recente sau cu indicarea standardelor noastre, care se referă la problema menționată în text. Asemenea note de picior se întîlnesc, de exemplu, la secțiunile : înnobilarea huilelor, înnobilarea cărbunelui brun și prelucrarea țițeiului, fibre chimice, produși macromoleculari, medicamente etc. ; ele contribuie la actualizarea materialului din manual și îl fac mai interesant cititorilor noștri.

Numărul mare de secțiuni, cum și numărul foarte mare de autori, au făcut ca lucrarea să aibă un caracter oarecum neuniform atît în ceea ce privește modul de tratare a secțiunilor în parte — raportul între noțiunile tehnologice și cele teoretice, dezvoltarea dată etc. — cît mai ales în ceea ce privește stilul, care în unele locuri este greoi. De aceea, colectivul de colaboratori la ediția lucrării în limba romînă s-au străduit să uniformizeze cît mai mult limba și au urmărit să redea cît mai exact sensul științific al frazei, chiar dacă traducerea nu este totdeauna adliteram, ținînd seamă că o traducere fidelă a textului original ar fi dus la un stil greu de urmărit. În traducere, s-a căutat să se respecte pe cît posibil nomenclatura chimică modernă și să se folosească termenii cei mai potriviți pentru o serie de termeni comerciali, fără semnificație la noi în țară.

În ansamblul ei, lucrarea lui K. Winnacker—E. Weingärtner *„Tehnologia chimică organică"* reprezintă un valoros îndrumător pentru cei interesați în problemele din acest sector chimic.

În încheiere, trebuie să aducem un cuvînt de laudă colectivului de specialiști care a colaborat la traducerea în limba romînă a acestei lucrări și, în mod special, prof. dr. V. Vîntu, coordonatorul traducerii.

INDICI TEHNICO-ECONOMICI

Pe baza instalaţiilor construite în ultimul deceniu în străinătate, în această rubrică se indică, pentru principalele produse chimice, consumurile specifice ale materiilor prime folosite, randamentele de fabricaţie, capacităţile de producţie minime economice, costul instalaţiilor, precum şi principalele utilizări ale produselor obţinute. Valorile numerice indicate nu se referă la o anumită instalaţie şi ca atare nu au un caracter limitativ, ele fiind doar valori medii de orientare.

87. HIDROXID DE SODIU

(urmare)

Din producţia mondială de hidroxid de sodiu obţinută pe o cale sau alta, se poate afirma că cel mai mare consumator este industria chimică care necesită pentru nevoile proprii, circa 25%. Urmează apoi industria fibrelor artificiale care consumă aproximativ 16% din producţie, industria hîrtiei şi celulozei circa 7%, industria petroliferă 6%, industria agenţilor de spălare 4%, industria bumbacului 4%, industria săpunului 2%, a uleiurilor vegetale 1%, industria metalurgică 5%. În cadrul industriei chimice, în care se poate afirma cu greu că ar exista vreo ramură în care să nu se folosească deloc hidroxidul de sodiu, un consumator important îl constituie industria de sinteză organică, coloranţi, medicamente; alături de acestea stau intermediarii de mare tonaj, cum sînt fenolul, glicerina sintetică, pentaeritrita, etilenglicolul, acidul formic, crezolii, precum şi multe alte numeroase produse la a căror fabricaţie, hidroxidul de sodiu intervine ca materie primă sau ca material auxiliar. Datorită numeroşilor consumatori ai hidroxidului de sodiu — numeric chiar mai mulţi decît ai clorului — consumul acestui produs care apare astăzi ca secundar în procesul de electroliză, va creşte în perspectivă, proporţional cu dezvoltarea producţiei produselor consumatoare de hidroxid de sodiu, aşa încît în anii ce vor urma, consumul de clor şi cel de sodă, manifestă tendinţe de echilibrare. În afară deace asta, noi utilizări ale hidroxidului de sodiu în extracţia pămînturilor rare, precum şi dezvoltarea acestor ramuri de la faza de cercetare la cea de producţie industrială, pot determina în viitor o completă echilibrare a cerinţelor de clor şi hidroxid de sodiu, astfel încît hidroxidul de sodiu care în trecut a determinat dezvoltarea industriei electrolitice să-şi recapete o poziţie echivalentă cu cea pe care o deţine astăzi clorul.

88. GLUTAMATUL DE SODIU $H_2N{\cdot}CH{\cdot}COOH$ / CH_2CH_2COONa

a) Prin hidroliza alcalină a deşeurilor rezultate din fabricaţia zahărului din sfeclă. Soluţiile apoase reziduale rămase prin prelucrarea tăiţeilor de sfeclă, prin procedeul Ikffen cu un conţinut de 3% substanţe uscate, din care 0,1% zahăr, 0,3% alcali şi proteine, echivalent cu circa 0,1% acid glutamic, sînt supuse carbonatării cu bioxid de carbon pentru a se precipita ionul de calciu din soluţii, sub formă de carbonat. După separarea precipitatului de carbonat de calciu prin filtrare, soluţia limpede este supusă unei concentrări la a 25-a parte din volumul iniţial, într-un evaporator cu efect multiplu. Soluţia astfel concentrată are o densitate ce variază între 1,2 şi 1,4 g/cm³, *p*H-ul = 9—9,5 şi un conţinut în substanţe solide de 60—70%. Pentru prelucrarea ulterioară se aduce densitatea soluţiei la o valoare constantă, de obicei 1,32 g/cm³. Soluţia astfel pregătită este trimisă la un vas de hidroliză, confecţionat din oţel, la care se adaugă 8% din greutatea soluţiei, o soluţie de hidroxid de sodiu 50%. Hidroliza durează aproximativ două ore la 80—90 °C. Hidroliza poate fi făcută şi în mediu acid (H_2SO_4), dar procedeul devine nerentabil în acest caz datorită investiţiilor mari impuse de folosirea unor utilaje rezistente la coroziunea acidului sulfuric. Soluţia alcalină hidrolizată este răcită şi apoi acidulată cu acid clorhidric pînă la un *p*H = 5,5—6 şi concentrată apoi într-un evaporator sub vid. La temperatura de 65—70 °C, sărurile anorganice cristalizează şi sînt separate din soluţie prin centrifugare. Soluţia centrifugată ce conţine acidul glutamic este acidulată pînă la *p*H = 3,2 — punctul izoelectric al acidului glutamic — răcită şi introdusă în cristalizoare cauciucate. După cristalizare, acestea sînt separate şi uscate. Acidul glutamic astfel obţinut este dizolvat într-o soluţie de hidroxid de sodiu, pentru a trece în glutamat de sodiu. Soluţia de glutamat de sodiu rezultată este decolorată cu cărbune şi apoi filtrată. După purificare, soluţia este concentrată. Cristalele de glutamat monosodic formate sînt separate prin centrifugare şi apoi uscate.

Consumurile specifice de materii prime pentru obţinerea unei tone de glutamat monosodic sînt:

Soluţie reziduală de la fabricarea zahărului (1,32 g/cm³)	11 300 kg;
Hidroxid de sodiu (50%)	2 200 kg;
Acid clorhidric (34%)	2 700 kg;
Cărbune activ	mici cantităţi variabile de la o şarjă la alta.

b) Prin hidroliza glutenului din porumb sau din grîu. Glutenul din grîu conţine 70—80% proteine, 35% acid glutamic, iar glutenul de porumb conţine 60—70% proteine, corespunzător la 26% acid glutamic.

Glutenul se hidrolizează cu acid sulfuric 50%, în proporţie pe două părţi soluţie acid sulfuric la o parte gluten. Hidroliza are loc la temperaturi variind între 115 şi 135°C şi la presiuni de 1—4 at. Durata hidrolizei variază în funcţie de presiunea la care se lucrează.

După terminarea hidrolizei, soluţia rezultată este răcită la 30°C şi neutralizată cu o soluţie de hidroxid de sodiu 50%. Datorită căldurii de neutralizare, soluţia trebuie răcită. După răcire, ea este supusă filtrării, pentru eliminarea huminei şi apoi concentrării prin evaporare pînă la densitatea de 1,22 g/cm³. Prin răcire la temperatura camerei, din soluţia concentrată cristalizează leucina şi tirosina împreună cu o parte din sărurile minerale. Cristalele formate sînt separate prin filtrare şi centrifugare. Filtratul conţii nînd acid glutamic este adus cu ajutorul acidului clorhidric la *p*H = 3,2. Din soluţia astfel preparată, acidul glutamic cristalizează şi este separat prin centrifugare şi uscare.

Trecerea în glutamat de sodiu se face cu ajutorul unei soluţii de hidroxid de sodiu 50%, în cantitatea stoechiometric necesară, întocmai ca şi în procedeul anterior. Se obţine un glutamat monosodic cu o puritate de minimum 99%.

Consumurile specifice de materii prime pentru obţinerea unei tone de glutamat monosodic sînt următoarele:

Gluten de grîu (80% proteine)	3 540 kg;
Acid sulfuric (50%)	7 250 kg;
Hidroxid de sodiu (50%)	9 100 kg;
Acid clorhidric, Cărbune activ	mici cantităţi variabile de la o şarjă la alta.

Utilizări: cea mai mare parte de glutamat de sodiu se foloseşte ca aromă în industria alimentară mici cantităţi fiind folosite şi în industria de medicamente.

Capacităţile uzuale de producţie ale instalaţiilor de glutamat de sodiu variază între 1 000 şi 4 000 t/an, iar costul investiţiilor variază între 6,6 şi 6,8 ruble/kg/an. Materiile prime folosite în fabricarea glutamatului de sodiu variază de la o regiune la alta, deşeurile rezultate din fabricile de zahăr, cu tot consumul mare de căldură necesar operaţiilor de concentrare, fiind materia primă cea mai ieftină. În ceea ce priveşte glutenul, cel de grîu avînd un conţinut corespunzător mai ridicat în acid glutamic, este preferat celui de porumb, atunci cînd diferenţa de preţ dintre cele două materii prime nu este prea mare.

89. IODUL I_2

a) Din apele de sondă, prin oxidare cu clor şi extragere prin suflare cu aer. Apele de sondă, al căror conţinut în iod variază în mod obişnuit între 20 şi 70 gI/m³ sînt supuse mai întîi decantării în bazine în care, în paralel cu depunerea impurităţilor mecanice, la suprafaţa lor se separă un strat de ţiţei. Datorită descompunerii bicarbonaţilor, alcalinitatea acestor ape scade în timpul depozitării. Pentru separarea acizilor naftenici, şi în general pentru limpezirea soluţiei, se adaugă în apă sulfat de aluminiu sau clorură ferică, care prin hidroliză separă hidroxidul respectiv cu proprietăţi coagulante. Apele de sondă astfel pregătite, avînd un $pH = 7,5$, sînt acidulate cu acid sulfuric pînă la $pH = 3,5$. Cu acest prilej ionii de bariu şi de calciu, existenţi de obicei în apele de sondă, precipită sub formă de sulfaţi, care sînt eliminaţi prin filtrare. În filtrat se introduce o cantitate de clor în exces faţă de cea stoechiometric necesară cu 0,28 kg Cl/kg I, pentru descompunerea iodurilor şi punerea în libertate a iodului elementar. Soluţia astfel tratată este introdusă pe la partea superioară a unei coloane cu umplutură în contracurent cu un curent de aer introdus pe la baza coloanei. Pe la partea superioară aerul îmbogăţit cu vapori de iod iese din coloană, pentru a fi introdus într-o a doua coloană, unde prima soluţie circulă în contracurent cu o soluţie de acid sulfuric şi iodhidric. Iodul reţinut în soluţie este trecut la acid iodhidric prin tratare cu bioxid de sulf; o parte din soluţia astfel tratată este recirculată pentru absorbţia unei noi cantităţi de iod din aerul ce îl antrenează din gazul de sondă, iar restul soluţiei este tratată cu clor pentru precipitarea iodului. Iodul obţinut este separat prin filtrare şi introdus într-un vas de topire sub acid sulfuric, de unde este scos pe la partea inferioară sub formă lichidă. Acidul sulfuric epuizat în operaţia de topire este apoi folosit în prima parte a procesului la precipitarea ionilor de calciu şi bariu.

În aceste condiţii, se obţine un iod brut cu minimum 99% iod, cu un randament de recuperare faţă de conţinutul iniţial în iod al apelor de sondă, de 88—92%.

Consumurile specifice de materii prime necesare obţinerii unei tone de iod depind în mare măsură de concentraţia în iod, de alcalinitatea şi de conţinutul în acizi naftenici a apelor de sondă. Pentru o apă de sondă cu o concentraţie mare, consumurile specifice, prin procedeul descris, sînt următoarele:

Apă de sondă cu 65 g/m³	17 000 m³;
Acid sulfuric (96%)	2 260 kg;
Clor	525 kg;
Bioxid de sulf	295 kg;
Clorură ferică cristalizată	770 kg.

b) Din apele de sondă, prin adsorbţie cu cărbune. După decantare şi purificare de acizi naftenici, care se fac ca şi în procedeul anterior, apele de sondă sînt acidulate cu acid sulfuric şi apoi tratate cu o soluţie de azotit de sodiu 5%. Cantitatea de acid sulfuric folosită variază după alcalinitatea iniţială a apei de sondă şi de conţinutul în acizi naftenici.

Cantitatea de azotit este introdusă într-un exces de 1,6—4 ori peste cea teoretic necesară, deoarece azotitul nu este redus numai de ioduri, ci şi de acizii organici şi de hidrogenul sulfurat prezent în apele de sondă. Din reacţie se formează iod elementar, care este adsorbit pe cărbune activ, în baterii de adsorbţie în care apele de sondă circulă în contracurent. Cărbunele saturat cu iod este spălat cu apă şi supus apoi unei operaţii de desorbţie. Aceasta constă, după o spălare prealabilă cu apă fierbinte pentru îndepărtarea sărurilor şi a acidului adsorbit, dintr-o extracţie cu o soluţie de hidroxid de sodiu 10—15%, fierbinte. Cărbunele este supus unor spălări succesive, pînă cînd concentraţia lui în iod scade de la 25—45% pînă la 2%. În cazul în care apele de sondă conţin cantităţi mari de acizi naftenici, care ajung să fie adsorbite şi ele de cărbune, desorbţia iodului din cărbune se face cu soluţie de sulfit de sodiu care nu reacţionează cu acizii naftenici. Soluţiile obţinute în urma desorbţiei iodului sînt decantate pentru eliminarea impurităţilor mecanice antrenate şi apoi trecute în cristalizoare, în care separarea iodului din soluţie se face prin adăugare de oxidanţi. De obicei se foloseşte în acest scop clorat de potasiu, care se introduce în soluţia de iod acidulată în prealabil cu acid sulfuric. Oxidarea are loc la 40—50°C cu depunerea iodului sub formă de cristale mari care sînt separate prin decantare şi filtrare.

Cărbunele activ folosit la o adsorbţie este refolosit după desorbţie la o nouă adsorbţie, operaţie ce se repetă de 4—6 ori, respectiv pînă ce capacitatea de adsorbţie scade pînă la 5%. În acest caz, cărbunele este regenerat prin încălzire la temperaturi de circa 700°C cu abur supraîncălzit, direct, timp de două ore. După răcire, cărbunele se spală cu o soluţie de acid clorhidric şi apoi se usucă şi se dă în folosinţă. După regenerare, capacitatea de adsorbţie a cărbunelui este de obicei 30—35% din cea iniţială.

În ceea ce priveşte consumurile specifice de materii prime, ca şi în procedeul descris anterior, acestea variază în limite largi, în funcţie de compoziţia apelor de sondă folosite.

Pentru o apă de sondă cu un conţinut de iod de 24,7 g/m³, foarte impurificată şi alcalină, *consumurile specifice* pentru o tonă de iod brut sînt următoarele:

Apă de sondă	52 000 m³;
Acid sulfuric	7—65 t;
Azotit de sodiu	1—3,6 t;
Hidroxid de sodiu	1,2—2 t;
Clorat de potasiu	0,25 t;
Sulfit de sodiu	0,25 t;
Sulfat de aluminiu	1 t;
Cărbune activ proaspăt	2,3 t;
Cărbune activ regenerat	3,0 t;
Combustibil convenţional	12 t;
Energie electrică	8 000 kWh;
Apă	0,6 m³.

Randamentele în iod extras faţă de cantitatea existentă în apele de sondă este de 85—90%.

c) Din apele de sondă, cu ajutorul fracţiunilor petrolifere. Apele de sondă decantate şi purificate de acizi naftenici sînt acidulate cu acid sulfuric şi tratate cu azotit de sodiu ca şi în procedeele anterioare. Iodul rezultat din reacţie este extras cu fracţiuni petrolifere în operaţii succesive, după trei operaţii ajungîndu-se ca peste 99% din iodul existent în apele de sondă să fie extras.

Din petrol, iodul se extrage prin tratare cu soluţii de sulfit de sodiu, iodura de sodiu formată separîndu-se, iar petrolul decantat fiind trimis din nou în circuit.

d) Din apele de sondă cu ajutorul azotatului de argint. Apele de sondă decantate şi limpezite ca la procedeul (*a*) sînt tratate cu o cantitate corespunzătoare de soluţie de azotat de argint 2%. Iodul se precipită sub formă de iodură de argint insolubilă şi pentru a uşura depunerea precipitatului se adaugă mici cantităţi de clorură ferică. Precipitatul floculent este lăsat să se decanteze, iar apele de sondă separate sînt eliminate. Precipitatul este introdus într-un vas de reacţie împreună cu şpan de fier şi acid clorhidric. Iodura de argint trece în iodură feroasă, iar argintul precipită. Argintul este retratat cu acid azotic, iar azotatul de argint este reintrodus în circuit. Filtratul de iodură feroasă este tratat cu clor lichid în aceleaşi condiţii ca şi în procedeul (*a*). Iodul rezultat este recuperat în continuare prin antrenare cu aer, absorbţia cu acid sulfuric şi iodhidric şi purificat ca şi în primul procedeu.

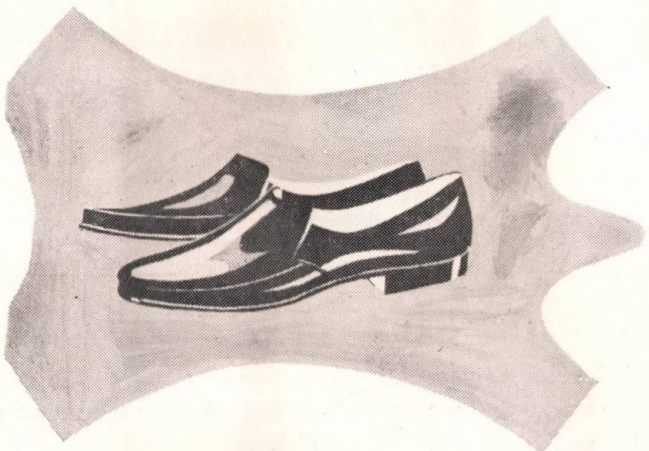
BIBL. U.S.Z. I.K.T.CHIM. 1893

Între ieri și astăzi

s-au petrecut peste tot schimbări. Dacă într-o anumită epocă, cizmele grele erau indispensabile pentru o călătorie îndelungată, în prezent, încălțămintea ușoară, elegantă și frumoasă ne ușurează voiajul. Și aici, chimia este un auxiliar prețios, care favorizează satisfacerea exigențelor omului modern. Produsele speciale, ca

Pepsyzima, Falipol, Satilan

acționează asupra diferitelor tipuri de piele în cursul elaborării lor și permit realizarea efectelor dorite.



Specialiștii apreciază produsele de calitate

FETTCHEMIE

Lederhilfsmittel

VEB FETTCHEMIE · KARL-MARX STADT

DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

materiale de umplutură
active (întăritoare)
de culori deschise
pentru industria
cauciucului

VN3 NEOVIT A87
DUROSIL CALSIL TEG

Füllstoffgesellschaft
WESSELING BEZ. KÖLN · WESTDEUTSCHLAND

Ingineri și tehnicieni chimiști!

Ridicarea necontenită a nivelului tehnico-profesional este o sarcină de frunte a cadrelor tehnice în lupta pentru construirea socialismului în patria noastră. „Revista de Chimie" vă ajută la realizarea acestei sarcini.

Abonați-vă pe anul 1960 la „Revista de Chimie"

Revista publică articole scrise de specialiștii noștri din toate sectoarele industriei chimice. În revistă găsiți un bogat material informativ asupra noutăților din industria chimică din țară și de peste hotare.

Abonamentele se pot face la filialele și subfilialele ASIT, precum și prin mandat poștal la adresa:

Publicațiile Tehnice ASIT, București, Calea Victoriei nr. 118, Raionul I.V. Stalin (cont virament 070124 B.R.P.R. Filiala I.V. Stalin).

Prețul unui abonament individual este de 30 lei (pentru instituții sau intreprinderi 100 lei) pe un an.

Activiști ai cercurilor ASIT din întreprinderi și instituții!

Redacția „Revistei de Chimie" va premia pe acei tovarăși care vor face cele mai multe abonamente pentru revistă.

NICI UN INGINER SAU TEHNICIAN CHIMIST FĂRĂ ABONAMENT LA „REVISTA DE CHIMIE"!

TIEx27

Zeci de ani de-a rîndul

au căutat alchimiștii piatra filozofală — o utopie. Chimia modernă se bazează pe realități Ea elaborează și pentru industria textilă produse ca

BRILLANT-ROLAVIN și GREDONOL,

care permit obținerea unor articole moi și flexibile din fibre naturale și artificiale. Specialistul utilizează pentru înnobilarea produselor sale, frecvent

FETTCHEMIE

Textilhilfsmittel

VEB FETTCHEMIE · KARL-MARX-STADT / DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

CHIMICALE DE LABORATOR ȘI REACTIVI

(fost Kahlbaum)

Din sortimentul nostru de produși chimici industriali și chimicale fine

Brombenzol

Galactoză dextrogiră

Bromuri de alchil
(bromură de etil, bromură de amil, bromură de butil)

Sulfat de hidrazină

Colodiu (în toate compozițiile aflate în comerț)

Aminoacizi „BC"

Acid fenoxiacetic

Produse noi → **Compuși ai 15_N și 18_O, marcați cu izotopi stabili**

La cerere punem la dispoziție prospecte speciale.

VEB BERLIN — CHEMIE
BERLIN — ADLERSHOF
(fost VEB Schering Adlershof)
DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

În Editura Tehnică a apărut:

LEXICONUL TEHNIC ROMÎN

ELABORARE NOUĂ — VOL. V

600 pagini, legat, 115 lei exemplarul

Lexiconul Tehnic Romîn este o enciclopedie tehnică de nivel superior întocmită pentru tehnicienii și inginerii din întreprinderi, pentru cadrele didactice și studenții din institutele de învățămînt superior, cum și pentru inginerii din institutele de proiectări și cercetări.

★

În noua ediție materialul este sensibil mărit și îmbunătățit, iar caracterul enciclopedic al sistematizării lui este și mai accentuat.

★

Volumul V tratează sfîrșitul literei C și conține circa 4000 termeni director, 800 termeni explicați în text, 900 figuri.

★

Din conținutul foarte bogat al volumului sînt de relevat între altele termenii despre compresoare, condensatoare, cuadripoli, cupluri, cuptoare, curent electric, curbe și curburi, cupru, coordonate etc., etc.

CĂTRE CITITORI

ÎN VEDEREA îmbunătăţirii necontenite a Revistei de Chimie, Comitetul de Redacţie invită toţi inginerii, chimiştii şi tehnicienii, care activează în industrie, să trimită redacţiei spre publicare lucrările lor ştiinţifice şi practice.

Profesorii, conferenţiarii şi asistenţii învăţămîntului superior sînt rugaţi să trimită lucrările lor originale executate în laboratoarele institutelor şi în special lucrările legate de industria chimică.

Cercetătorii din institutele de cercetare sînt rugaţi a trimite articole cu rezultatele practice ale muncii lor, noi procese tehnologice, metode rapide de analiză etc.

Cadrele tehnice care activează în întreprinderile industriale sînt rugate a trimite articole de analiza muncii lor de zi cu zi, care să privească în mod critic activitatea tehnico-economică a întreprinderii respective şi să conţină propuneri de îmbunătăţire a proceselor tehnologice şi a indicilor tehnico-economici şi studii privind reducerea preţului de cost.

Articolele care conţin documentare de sinteză, asupra unei probleme pe bază de literatură, trebuie să cuprindă toată literatura la zi, cu indicarea precisă a lucrărilor citate.

Pentru ca revista să poată cuprinde o diversitate cît mai mare de articole, s-au stabilit următoarele criterii privind textul articolelor la care se adaugă figurile respective.

1. Lucrări originale, maximum 15 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.
2. Lucrări de tehnologie chimică, bazată pe experienţa practică din industrie, maximum 12 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.
3. Procese tehnologice pentru noi produse chimice, maximum 14 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.
4. Aparate sau instalaţii noi, propuneri de automatizare şi mecanizare, maximum 10 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.
5. Lucrările de sinteză privind literatura de specialitate, maximum 8 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.

Articolele se vor expedia în dublu exemplar, însoţite de desenele şi legendele respective, cît şi de un scurt rezumat al lucrării, la adresa: Str. Ion Ghica nr. 3, etaj I, telefon 13.07.30.

COMITETUL DE REDACŢIE

Ing. dr. I. **Moldovan**, redactor responsabil, ing. **Edith Beral**, prof. dr. ing. **E. Bratu**, Laureat al Premiului de Stat, ing. **L. Claudian**, conf. **I. Drimuş**, Laureat al Premiului de Stat, ing. **N. Hossu**, ing. **R. Mihail**, Laureat al Premiului de Stat, acad. prof. dr. ing. **C. D. Neniţescu**, Laureat al Premiului de Stat, prof. **I. V. Nicolescu**, prof. dr. ing. **Cr. Simionescu**, membru corespondent al Academiei R.P.R. şi Laureat al Premiului de Stat, ing. **Th. Sorin**, prof. dr. ing. **M. Zapan**.

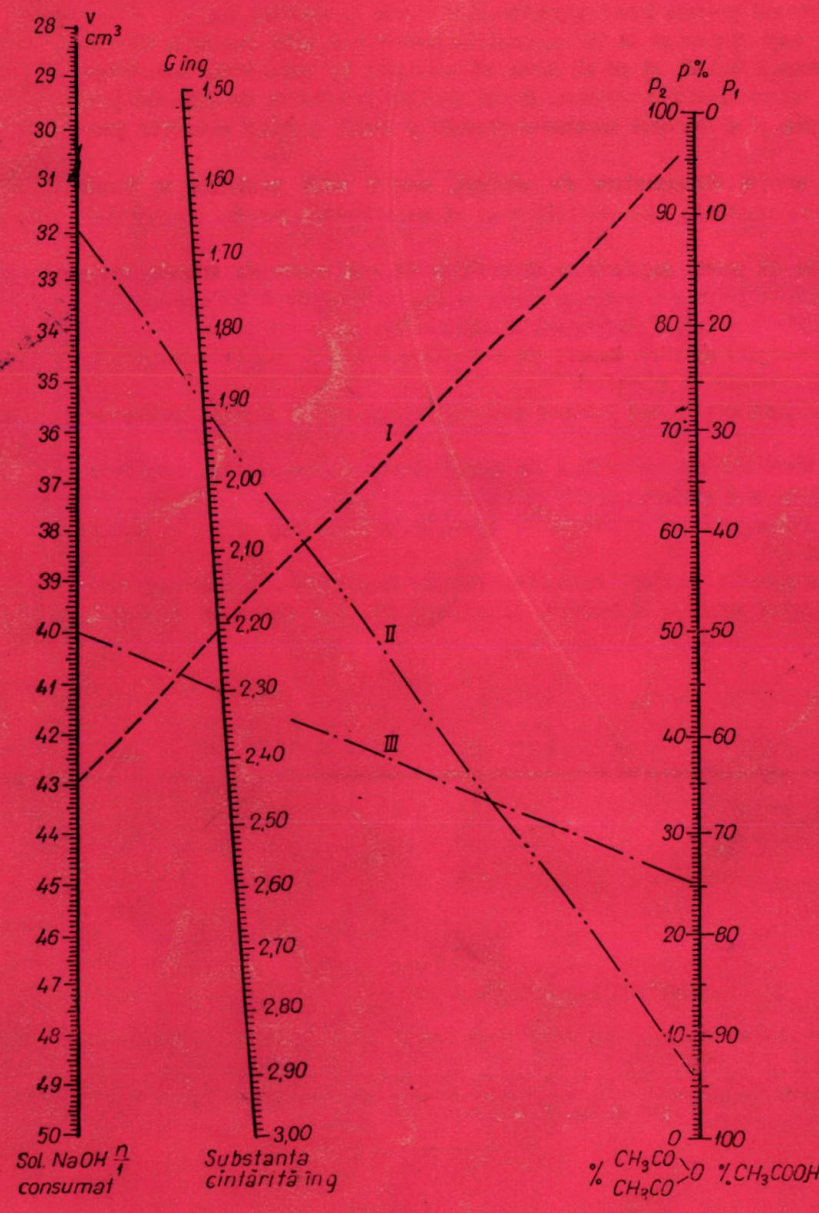
★

„REVISTA DE CHIMIE" — organ al Ministerului Industriei Petrolului şi Chimiei şi al Asociaţiei Ştiinţifice a Inginerilor şi Tehnicienilor din R.P.R. — Redacţia: Bucureşti, str. Ion Ghica nr. 3, Raion Tudor Vladimirescu, telefon 13.57.28. şi 13.07.30. Administraţia şi Casieria: Calea Victoriei nr. 118. Raion I. V. Stalin.—Revista este editată de „ASIT".—Abonamentele se primesc la sediile filialelor şi subfilialelor A.S.I.T. din întreaga ţară precum şi prin responsabilii cu presa din cercurile A.S.I.T. Instituţiile pot achita abonamentele pentru biblioteci şi cabinetele tehnice în contul nostru de virament: Publicaţiile Tehnice A.S.I.T. 070134 B.R.P.R. Filiala I. V. Stalin, Tarif pentru întreprinderi lei 100 anual. Tarif pentru muncitori, tehnicieni şi ingineri, lei 30 anual. Preţul unui exemplar 5 lei.

NOMOGRAMA
pentru calculul analizelor rapide de anhidridă acetică

Anhidrida acetică este un produs industrial farmaceutic, constituind materia primă pentru aspirină şi fenacetină. De asemenea, serveşte la fabricarea odoranţilor sintetici, a camforului sintetic şi la fabricarea acetilcelulozei.

Produsul conţine în mod obişnuit mici cantităţi de impurităţi ca : acid propionic, acid butiric, combinaţii de clor, fosfor şi sulf, neglijabile din punctul de vedere al calculului practic. Într-o proporţie mai mare, conţine acid acetic în urma umidităţii acetatului de sodiu insuficient deshidratat şi a umidităţii aerului. Conţinutul produsului se indică deci numai în procente de anhidridă acetică, de obicei în două calităţi, prima de 90—95 % şi a doua de 85—90 %.



Dozarea rapidă a produsului se face alcalimetric, presupunînd că nu conţine drept impuritate decît acid acetic, cu suficientă precizie, adăugînd un exces de NaOH etalonat şi retitrînd partea neconsumată de NaOH cu HCl etalonat.

Formulele de calcul care servesc la construirea nomogramei se obţin pe calea analizei indirecte :

$$p_1\,\% = \frac{100\,M_1}{M_1 - M_2} - \frac{100\,M_1\,M_2}{M_1 - M_2} \cdot \frac{v}{G_s} = 666{,}7 - 34{,}0\,\frac{v}{G_s},$$

$$p_2\,\% = \frac{100\,M_1 - M_1}{M_1 - M_2} \cdot \frac{v}{G_s} - \frac{100\,M_2}{M_1 - M_2} = 34{,}0\,\frac{v}{G_s} - 567{,}7$$

în care :

M_1 şi M_2 sînt miliechivalenţi/cm³ de acid acetic şi anhidridă acetică :

G_s — greutatea cîntărită, în g, de substanţă introdusă în analiză ;

v — volumul de soluţie NaOH etalonat ($n/1$) consumat la dozare.

Din formulele de mai sus se poate deduce uşor şi precizia determinărilor.

Cu o precizie de citire la titrare de 0,05 cm³ şi o cîntărire de $G = 2{,}000$ g, substanţa devine $= \frac{34{,}1 \times 0{,}05}{2{,}000} = 0{,}85\,\%$, suficient pentru controlul rapid.

Exemplu de calcul: Linia care uneşte volumul titrat pe scara „v" cu cantitatea de substanţă cîntărită pe scara „G" reprezintă prin punctul de intersecţie pe scara „p" procentajele respective în anhidridă acetică şi acid acetic.

De exemplu:			
G =	2,205 g	1,900 g	2,300
v =	43,0 cm³	32,0 cm³	40,0
p_1 =	3,0 %	94,1 %	75,1%
p_2 =	97,0 %	5,9 %	24,9%

Intreprinderea Poligrafică 2, Bucureşti — C. 3790.

Lei 5